CONDENSATIONS-PRODUCTE

DES

ISOVALERALDEHYDS

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

AN DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT WÜRZBURG

EINGEREICHT AM 7. AUGUST 1884

VON

JOHANN KÖNIG

AUS

WUNSIEDEL

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. J. WISLICENUS

spreche ich für die mir bei Ausführung dieser Arbeit stets in reichstem Masse gewährte Unterstützung meinen herzlichsten Dank aus.

Litteratur.

Von den Aldehyden der Fettsäurereihe wurden bis jetzt mit Hilfe wasserentziehender Mittel nachstehende kondensiert:

1. Formaldehyd.

Tollens erhielt beim Verdunsten von Rohformaldehyd über Baryt das Condensationsprodukt $C_8 H_{14} O_6$ und das Polymere $C_8 H_{16} O_6$ (Ber. XV. 1633).

A. Kopp und *A. Michael* (Amer. chem. journ. V, 182—191) stellten durch Einwirkung von verdünnter Kalisalzlösung auf Formaldehyd bei 100° einen Syrup her, welchem nahezu die Formel $C_6 H_{10} O_5$ entspricht und der vielleicht identisch ist mit der von *Buttlerow* (J. B. 1861, 647) erhaltenen Verbindung.

2. Formaldehyd und Acetaldehyd.

Nach *Tollens* entstehen beim Verdunsten eines Gemisches von Acet- und Formaldehyd über Baryt ähnliche Krystalle wie aus Formaldehyd.

3. Acetaldehyd.

Weidenbusch hat zuerst die Einwirkung von Säuren und Alkalien auf den Aldehyd untersucht. (J. B. 1848, An. 66, 152). Bei der Einwirkung von Kali bildet sich Aldehydharz, während sich bei Einwirkung von Schwefel- oder Salpetersäure bei 0° Polymere bilden.

Geuther fand, dass $Sn Cl_4$ auf den Aldehyd heftig einwirkt unter Reduktion des $Sn Cl_4$ zu $Sn Cl_2$; die Entstehung eines Condensationsproduktes konnte er nicht konstatieren.

Wurtz (J. B. 1872, 448) erhielt bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_4 H_8 O_2$, welche er Aldol nannte. Dieses Aldol zersetzt sich beim Erhitzen auf 125° in Crotonaldehyd und Wasser; bei längerem Stehen mit Salzsäure bildet sich das Anhydrid Dialdan. Dieser Crotonaldehyd entsteht auch nach *A. Kekulé* bei der Einwirkung von Zinkchlorid auf den Aldehyd (J. B. 1872, 433).

Riban erhielt die gleichen Produkte, als er Aldehyd mit Natrium oder Zinkspänen erhitzte; nebenbei stellte er die Bildung des Condensationsproduktes $C_6 H_{10} O_2$ fest.

Kekulé (An. 1872, 77) stellte, als er Crotonaldehyd mit Acetaldehyd weiter condensierte, ein bei 172° siedendes Öl dar, welchem die Formel $C_6 H_8 O$ zu entsprechen schien.

Nach *Weidenbusch* (B. B. 1860, 310) entsteht bei 24-stündigem Erhitzen von 10 Teilen Aldehyd mit 9 Teilen ameisensaurem Kali Crotonaldehyd; ebenso beim Erhitzen mit essig- und weinsaurem Kali.

A. Michael und *A. Kopp* (Amer. chem. journ. V, 182 bis 191) haben gefunden, dass das primäre Reaktionsprodukt von Chlorzink auf Acetaldehyd β Oxybutylaldehyd ist und dass alkalische Kalisalze wie Zinkchlorid wirken und sich hauptsächlichst Crotonaldehyd bildet, ferner dass der β Oxybutylaldehyd beim Erhitzen mit Kalisalz- und Zinkchloridlösung in Crotonaldehyd übergeht.

Wurtz (C. r. 97, 1522) konstatierte, dass sich das Aldol beim Erhitzen in Crotonaldehyd und andere höher siedende Produkte zersetzt.

4. Acetaldehyd und Furfurol.

G. Schmidt (B. B. 1880) erhielt bei der Einwirkung von Acetaldehyd auf Furfurol das Condensationsprodukt $C_7 H_6 O_2$.

5. Acet- und Propionaldehyd.

Lieben und *Zeisel* (Monatshefte 1880, 818) erhielten durch Condensation der Aldehyde eine Verbindung, welcher die Formel $C_5 H_8 O$ zukommt. Letzere Verbindung ist einer weiteren Condensation mit Acet- und Propionaldehyd fähig.

6. Propionaldehyd.

Ferner stellten *Lieben* und *Zeisel* (B. B. 1879, 317) durch Einwirkung von Natriumacetat auf obengenannten Aldehyd das Produkt $C_6\ H_{10}\ O$ her.

7. Isobutylaldehyd.

Linnemann und *Zotti* (B. B. 1872, 447) geben an, dass der Isobutylaldehyd sehr beständig sei und durch Kali nicht verändert werde; hingegen sagt *Pfeifer*, dass er beim Erhitzen mit Kali eine bei 145—155 ° siedende Flüssigkeit liefere.

S. Oeconemides (B. S soc. chim. 36, 209—210) erhielt bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Isobutylaldehyd ein Reaktionsprodukt, welchem er die Formel $C_8\ H_{14}\ O$ zuschreibt.

Urech (Ber. XII, 191) erhielt durch Einwirkung von Potasche auf Isobutylaldehyd ein Polymeres, welchem die Formel $(C_4\ H_8\ O)_3$ zukommt. Bei der Destillation zersetzte es sich in die Condensationsprodukte $C_8\ H_{14}\ O$ und $C_{12}\ H_{22}\ O_2$.

Demtschenko (B. B. VI 1176) will bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Isobutylaldehyd gleichfalls ein Polymeres $(C_4\ H_8\ O)_3$ erhalten haben, welches jedoch unzersetzt zu destillieren wäre.

Forsek (B. B. XV, 2363) fand, dass sich bei Einwirkung von $13^1/_2\%$ alkoholischer Kalilauge auf Isobutylaldehyd neben der Verbindung $C_8\ H_{14}\ O$ eine Säure $C_8\ H_{16}\ O_3$ und zwei neutrale Körper von der Zusammensetzung $C_8\ H_{18}\ O_2$ bilden.

8. Normaler Butylalkohl.

Dieser erleidet nach *Brühl* (B. B. 1879, 317) in kurzer Zeit Condensation, wenn man ihn mit geglühter Potasche zu trocknen versucht.

9. Isovalevaldehyd.

Die hier einschlägigen Arbeiten werden später besprochen

10. Önanthol.

Borodin (B. V, 481) stellte durch Einwirkung von Atzkali auf Önanthol in der Kälte zwei Polymere dar, welche in der Wärme unter Wasserabspaltung die Condensations-Produkte C_{14} H_{26} O und C_{28} H_{54} O_3 liefern.

Bruylants (Ber. VIII, 415) erhält bei der Einwirkung von kohlensauren Kali auf Önanthol gleichfalls ein Polymeres, welches sich bei der Destillation unter Wasserabspaltung in eine bei 160—170° siedende Flüssigkeit mit Aldehydcharakter und andere Produkte zersetzt.

Fittig (Ann. 117, 76) liess ungelöschten Kalk mit Önanthol in Berührung und gibt an als Reaktionsprodukte Heptylsäure, Heptylalkohol, die Kohlenwasserstoffe C_7 H_{14}, C_8 H_{16}, C_9 H_{18} und die Verbindung C_{13} H_{26} O erhalten zu haben.

Tilley (J. B. I, 566) erhielt beim Erwärmen von Önanthol mit Ätzkali auf 120° ein Öl von der Zusammensetzung C_{14} H_{28} O vom Siedepunkt 220°.

Schiff sättigte eine alkoholische Önanthollösung mit Salzsäuregas, wobei er als Reaktions-Produkt die Verbindung Cl (C_7 H_{14}) O C_2 H_5 erhielt, welche sich bei der Destillation vollständig in C_{14} H_{26} O und andere Körper zersetzt.

Bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Önanthol erhielten *Rieth* und *Beilstein* (J. B. XVI 478) gleichfalls den Körper C_{14} H_{26} O.

Perkin (Inaugural-Dissertation Würzburg 1882) studierte die Einwirkung von 1% alkoholischer Kalilösung und erhielt hiebei folgende Condensationsprodukte:

1. C_{14} H_{46} O vom Siedepunkt 277—279
2. C_{21} H_{40} O „ „ 310—314 (300 mm)
3. C_{28} H_{50} O „ „ 330—340 (200 mm)
4. C_{28} H_{54} O_3 „ „ 330—340 (260 mm)
5. C_{21} H_{44} O_2 „ „ 297—300°

Bei der Einwirkung von Chlorzink auf Önanthol wurden im Wesentlichen dieselben Produkte erhalten.

Die Aldehyde sind durch eine äusserst grosse Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet; diese grosse Reaktionsfähigkeit ist hauptsächlich darin begründet, dass die doppelte Bindung zwischen dem Kolenstoffatom und dem Sauerstoffatom der Aldehydgruppe $C\lessgtr^{O}_{H}$ durch viele Agentien leicht gelöst wird, und es können durch diese zur Verfügung kommenden Affinitäten zwei einwertige Atome oder Atomgruppen gebunden werden. In dieser Weise vereinigen sich die Aldehyde direkt mit vielen anderen Verbindungen, die sich meist in zwei einwertigen Bruchstücken anlagern.

Es würde uns zu weit von unserm Wege abführen, wenn wir diese Reaktionen hier eingehender behandeln wollten, und es möge daher genügen, wenn wir auf die Verbindungen der Aldehyde mit saurem schwefligsauren Natron, Blausäure und Amoniak hinweisen.

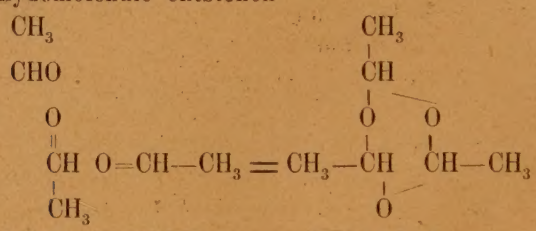
Ausser diesen Additionsreaktionen, wie ich mich Kürze halber ausdrücken will, erleiden nun die Aldehyde unter dem Einfluss gewisser Agentien eine chemische Veränderung, die wir als Condensationsvorgänge bezeichnen wollen.

Verschiedene Forscher haben gezeigt, dass die Aldehyde unter dem Einfluss minimaler Quantitäten von gewissen Agentien wie kohlensauren Kali, Zinkchlorid, essigsauren und anderen organischsauren Salzen, dann Säuren wie Schwefel-, Salzsäure und ähnlich wirkenden Agentien je nach Zeitdauer und Temperatur nachstehende Reaktionsprodukte liefern können:

1. Polymere Aldehyde von der allgemeinen Formel $(C_n\ H_{2n+1}\ CHO)_n$; sie entstehen durch Vereinigung dreier oder mehrerer Moleküle unter Lösung der doppelten Sauerstoffverbindung; so liefert z. B. der Acetaldehyd bei Einwirkung der verschiedenartigsten Agentien wie

$$(HCl,\ SO_2,\ H_2SO_4,\ Cl,\ ZnCl_2)$$

je nach Temperatur, bei welcher die Reaktion vor sich geht, Para- oder Metaldehyd. Man kann sich vorstellen, dass die Bildung dieser polymeren Aldehyde in ähnlicher Weise erfolgt wie die der additionellen Verbindungen der Aldehyde, durch Zusammentreten mehrerer Aldehydemoleküle entstehen



3 Moleküle Acetaldehyd Paraldehyd.

Diese polymeren Aldehyde gehen beim Erwärmen wiederum in die ursprünglichen Aldehyde über; so liefert der Paraldehyd bei der Destillation drei Moleküle Acetaldehyd. $(CH_3\ CHO)_3 = 3\,CH_3CHO$.

In zweiter Linie bilden sich Verbindungen, die von *Wurtz* entdeckt wurden und denen man den Namen Aldole beilegte; diese Körper können wir als die Aldehyde der Glycolsäurereihe auffassen; denselben kommt die allgemeine Formel

$$C_n\ H_{2n+1}\text{–}CH(OH)\text{–}C_n\ H_{2n+1}\ CHO$$

zu. Sie entstehen aus zwei Molekülen Aldehyd, indem ein Wasserstoff des einen Moleküls sich mit dem Sauerstoff der Aldehydgruppe des andern Moleküls zur Hydroxylgruppe anlagert, und dann beide Moleküle sich mit den freigewordenen Affinitäten gegenseitig binden. Diesen Vorgang möge nachstehende Gleichung veranschaulichen:

$$C_n\ H_{2n+1}\ CHO + C_n\ H_{2n+1}\ CHO = C_n\ H_{2n+1}\ CH\begin{cases} OH \\ C_n\ H_{2n+1}\ CHO. \end{cases}$$

Der Acetaldehyd z. B. gibt bei längerem Stehen mit verdünnter Salzsäure den β Oxybutylaldehyd (Aldol) gemäss der Gleichung

$$\begin{matrix} CH_3\ CHO \\ | \\ CH_2\ CHO \end{matrix} + H = CH_3\ CH{<}\begin{matrix} OH \\ CH_2{-}CHO \end{matrix}$$

Diese Aldole zeigen ganz das Verhalten der Aldehyde, so werden sie beim Behandeln mit frischgefällten Silberoxyd durch Überführung der Aldehydgruppe CHO in die Carboxylgruppe in Säuren der Glycolsäurereihe übergeführt, welche Reaktion nach nachstehendem Schema erfolgt:

$$C_n\ H_{2n+1}\ CH{<}\begin{matrix} OH \\ C_n\ H_{2n+1}\ CHO \end{matrix} + Ag_2O =$$

$$C_n\ H_{2n+1}\ CH{<}\begin{matrix} OH \\ C_n\ H_{2n+1}\ COO\ Ag \end{matrix} + Ag + H.$$

Der β Oxybuttersäurealdehyd liefert bei der Oxydation mit Silberoxyd β Oxybuttersäure im Sinne der Gleichung:

$$CH_3\ CH(OH){-}CH_2{-}CHO + Ag_2O =$$

β Oxybuttersäurealdehyd

$$CH_3\ CH{<}\begin{matrix} OH \\ CH_2{-}COO\ Ag \end{matrix} + Ag + H$$

β Oxybuttersäure.

Nascierender Wasserstoff reduziert die Aldole zu Glycolen, indem die Aldehydgruppe in die $CH_2\ OH$-gruppe übergeführt wird. Den neuen Verbindungen kommt die allgemeine Formel

$$C_n\ H_{2n+1}\ CH(OH){-}C_n\ H_{2n}\ CH_2\ OH$$

zu und entstehen aus den Aldolen nach folgender Gleichung:

$$C_n\ H_{2n+1}\ CH{<}\begin{matrix} OH \\ C_n\ H_{2n}\ CHO \end{matrix} + H =$$

$$C_n\ H_{2n+1}\ CH{<}\begin{matrix} OH \\ C_n\ H_{2n}\ CH_2OH \end{matrix}$$ Glycol.

Fittig erhielt durch Reduktion des β Oxybutylaldehyd β Butylenglycol gemäss der Gleichung

$$CH_3\ CH(OH)\ CH_2\ CHO + H_2 =$$

$$CH_3\ CH(OH)\ CH_2\ CH_2\ OH$$

β Butylenglycol.

Durch diese Reaktionen sind die Aldole genügend als Aldehyde gekennzeichnet. Eine weitere Reaktion dieser Aldole ist die, dass sie leicht Wasser abspalten, so bei weiterer Einwirkung der erwähnten Agentien, ja sogar bei der Destillation. In diesen Produkten, welche also entstanden sind aus den Aldolen unter Wasseraustritt, ist, wie später gezeigt werden wird, die Aldehydnatur vollständig erhalten, während die für die Alkohole charakteristische Hydroxylgruppe OH mit dem benachbarten Wasserstoffatom als Wasser abgespalten wurde; einen derartigen Vorgang können wir als wahre Condensation bezeichnen. Die Reaktion selbst realisiert uns nachstehende Gleichung:

$$C_n\,H_{2n}\,CH{<}\begin{matrix}OH\\C_n\,H_{2n+1}\end{matrix}\,CHO =$$

Aldehyd der Glycolsäurereihe.

$$H_2\,O + C_n\,H_{2n+1}\,CH{=}C_n\,H_{2n-1}\,CHO$$

Condensationsprodukt.

Um wiederum ein spezielles Beispiel anzuführen, wollen wir die Bildung des Crotonaldehyds aus β Oxybuttersäurealdehyd betrachten; letzterer geht bei der Destillation unter Wasserabspaltung in Crotonaldehyd über nach der Gleichung

$$H_3\,CH{<}\begin{matrix}OH\\CH_2\end{matrix}\,CHO = H_2\,O +$$

$$CH_3\,CH = CH\,CHO$$

Crotonaldehyd.

Wie wir aus der allgemeinen Formel

$$C_n\,H_{2n+1}\,CH = C_n\,C_{2n-1}\,CHO$$

ersehen können, ist in den neuentstandenen Condensationsprodukten die für die Aldehyde charakteristische CHO-gruppe erhalten geblieben, während, wie bereits erwähnt, die für die Alkohole charakteristische Hydroxylgruppe (OH) mit einem Wasserstoff der $C_n\,H_{2n}$-gruppe als Wasser ausgetreten ist, infolgedessen doppelte Bindung eingetreten ist, und wir müssen daher diese Condensationsprodukte als die Aldehyde der Acrylsäurereihe auffassen. Diese Condensationsprodukte besitzen

eine enorme Oxydationsfähigkeit; so werden sie durch frisch gefälltes Silberoxyd in die entsprechenden Säuren der Acrylsäurereihe übergeführt, welche Reaktion nachstehender Gleichung entspricht:

$$C_n\ H_{2n}\ CH = C_n\ H_{2n-1}\ CHO + Ag_2\ O =$$
$$C_n\ H_{2n}\ CH = C_n\ H_{2n-1}\ COO\ Ag + H + Ag$$

Crotonaldehyd geht z. B. bei der Oxydation mit $Ag._2\ O$ in Crotonsäure über.

$$CH_3\ CH = CH—CHO + O = CH_3\ CH = CH—COOH.$$

Die Oxydation dieser Aldehyde erfolgt häufig schon sehr rasch an der Luft. Einige derselben Condensationsprodukte verbinden sich mit Ammoniak und sauren schwefligsauren Natron, zu krystallinischen Verbindungen von der allgemeinen Formel:

$$C_n\ H_{2n}\ CH{=}C_n\ H_{2n-1}\ CH{<}\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}$$

$$C_n\ H_{2n}\ CH{=}C_n\ H_{2n-1}\ CH{<}\begin{matrix}OH\\SO_2Na\end{matrix}$$

Nascierender Wasserstoff reduciert sie, je nachdem die Reduktion in alkalischer oder saurer Lösung vor sich geht, zu Alkoholen der Acryl- oder Fettsäurereihe.

$$C_n\ H_{2n+1}\ CH{=}C_n\ H_{2n-1}\ CH + H_2 =$$
$$C_n\ H_{2n+1}\ CH{=}C_n\ H_{2n-1}\ CH_2(OH)$$

Alkohol der Acrylsäurereihe.

$$C_n\ H_{2n+1}\ CH{=}C_n\ H_{2n-1}\ CHO + H_4 =$$
$$C_n\ H_{2n+1}\ CH_2{—}C_n\ H_{2n}\ CH_2(OH)$$

Alkohol der Fettsäurereihe.

Wird jedoch die Reaktion in alkoholischer Lösung vorgenommen, so werden nur, wie ich später zeigen werde, äusserst geringe Mengen des Condensationsprodukts reduciert, da das Alkali die Hauptmenge des Aldehyds weiter condensiert, ja sogar verharzt. Die Condensationsprodukte können sich nämlich nach folgender Gleichung weiter condensieren:

$$C_n\ H_{2n+1}\ CH{=}C_n\ H_{2n-1}\ CHO +$$
$$C_n\ H_{2n+1}\ CH{=}C_n\ H_{2n-1}\ CHO =$$
$$H_2O + \begin{matrix}C_n\ H_{2n-1}\ CH{=}C_n\ H_{2n-1}\ CHO\\ \|\\ CH{—}C_n\ H_{2n-1}{=}CH{—}C_n\ H_{2n+1}.\end{matrix}$$

Diese condensierten Aldehyde entstehen nun auch direkt aus den Aldehyden ohne vorhergehende Bildung der Aldole, bei Einwirkung von wasserentziehenden Agentien auf die Aldehyde; so wird z. B. Acetaldehyd durch Zinkchlorid condensiert nach folgender Gleichung:

$$C H_3 CHO + CH_3 CHO = H_2O + CH_3 CH{=}CH CHO$$

Crotonaldehyd.

Ferner können sich durch weitere Condensation zwei, drei und mehrere Moleküle Aldehyd unter Wasseraustritt condensieren, welcher Vorgang durch nachstehende Gleichung ausgedrückt sein mag:

$$C_n H_{2n+1} CHO + C_n H_{2n+1} CHO = H_2 O + C_n C_{2n+1} CH{=}C_n H_{2n-1} CHO.$$

Wendet man ein Gemisch zweier Aldehyde an, so tritt neben dem einfachen Condensationsprodukt, Condensation zwischen den beiden Aldehyden ein und die Gleichung gestaltet sich dann nach nebenstehendem Schema:

$$C_n H_{2n+1} CHO + C_{n'} H_{2n'+1} CHO = C_n H_{2n+1} CH{=}C_{n'} H_{2n'-1} CHO.$$

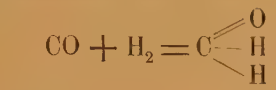
Wie bereits erwähnt, besitzen die Condensationsprodukte der Aldehyde eine enorme Oxydationsfähigkeit, oxydieren sich sogar sehr rasch an der Luft, und können nur bei Anwendung aller Kautelen, im Kohlensäurestrome destilliert, säurefrei erhalten werden.

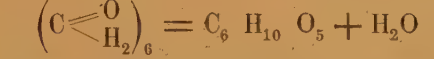
Wir können nichts Bestimmtes darüber sagen, ob die Condensation direkt aus dem Aldehyd erfolgt, oder ob sich zuerst Aldole bilden und diese dann, wie früher besprochen, bei weiterer Einwirkung des condensierenden Agens oder bei der Destillation unter Wasseraustritt in die fraglichen Condensationsprodukte übergehen; für letztere Annahme spricht allerdings, dass bei der Destillation des condensierten Valeraldehyds bedeutende Wasserabspaltung stattfindet und sich hiebei höher und niedrig siedende Produkte bilden.

Zur Erklärung des Mechanismus dieser Reaktion ist von grosser Bedeutung, dass dieselbe bei niederer Temperatur in

verhältnismässig kurzer Zeit und unter dem Einfluss der minimalsten Quantität von Agentien wie Zink-Chlorid und ähnlich wirkenden Substanzen vor sich geht und somit eine ziemlich grosse Arbeit in verhältnismässig kurzer Zeit geleistet wird.

Baeyer legt dieser Reaktion eine grosse physiologische Bedeutung bei, indem er die Bildung sämtlicher Kohlenhydrate, mithin auch die der Proteinstoffe, auf diese Reaktion zurückführt; er sagt nämlich, dass bei der Assimilation der Pflanzen die Kohlensäure unter dem Einfluss des protoplasmareichen Chlorophylls, welch letzteres stark reducierende Eigenschaften (*Löw*)* besitzt, zu Kohlenoxyd und dieses dann durch den zu gleicher Zeit auftretenden nascierenden Wasserstoff zur Formaldehyd reduciert wird. Letzterer erleidet hierauf unter dem Einfluss der organischsauren Salze eine Condensation.





In der That sind Kalium, Calcium und Magnesium unentbehrlich für die Assimilation, und diese findet nur dann statt, wenn die von den Wurzeln aufgenommenen Salze in die Blätter gelangen.

---

* Die Aldehydnatur des lebenden Protplasma. B. B. XIV, 2508.

Condensation des Isovaleraldehyds

Die Condensations-Produkte des Isovaleraldehyds wurden schon von verschiedenen Forschern einer eingehenden Untersuchung gewürdigt, so unter andern von *Riban*,[1] der Valeraldehyd in zugeschmolzenen Röhren auf 240° erhitzte; *Borodin*[2] liess metallisches Natrium auf denselben einwirken, *Kekulé*[3] Zinkchlorid, *Gäss* und *Hell*[4] sowie *Bruylants*[5] Pottasche, *Fittig*[6] gebrannten Kalk; letzterer glaubte hierbei als Reaktionsprodukt Oenanthol erhalten zu haben, was daher rühren mag, dass sich das Condensationsprodukt an der Luft teilweise oxydiert hatte und er zufällig ein Gemisch von oxydiertem und unoxydiertem Oel erhielt, das bei der Verbrennung Zahlen lieferte, die auf Oenanthol stimmten. Sonst erhielten sämtliche Forscher in Wesentlichem dieselben Resultate; mir ist es sehr auffallend, dass ihnen allen die enorme Oxydationsfähigkeit dieser Körper an der Luft entgehen konnte. Da die Reaktionsprodukte sich ohne Zweifel teilweise oxydiert haben.

---

[1] J. B. 1870 616. *Riban*, J. B. 1872 433.

[2] *Borodin*, J. Ber. 1869 S. 506
J. Ber. 1870 S. 656
J. Ber. 1872 S. 452
J. Ber. 1873 S. 476
J. Ber. 1875 S. 479
J. Ber. 1864 S. 337.

[3] *Kekulé*, J. Ber. 1873 S. 476
J. Ber. 1875 S. 435.

[4] *Gäss*, Inauguraldissertation, Freiburg 1876.

[5] *Bruylants* (Ber. 8, 415).

[6] *Fittig*, Annalen.

so verlieren die analytischen Resultate an Wert, was auch später nachgewiesen werden wird.

Von den angegebenen Forschern wurden folgende Condensationsprodukte des Valeraldehyds erhalten:

1. Das Polymere $(C_5\ H_{10}\ O)_n$ von *Gäss* und *Hell*[1] durch Kochen von Valeraldehyd mit geglühter Pottasche; dieses Polymere liefert nun bei der Destillation wieder Isovaleraldehyd.

   Ausserdem glaubt *Gäss*, dass nebenbei bei der Einwirkung der Pottasche auf Valeraldehyd Körper entstehen, die den Aldolen von *Wurtz* entsprechen, denen also die Formel

$$(CH_3)_2\ CH{-}CH_2{-}CH_2\ CH(OH){-}CH{<}\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}{>}CH_2{-}CHO$$

   zukäme und nachfolgende Gleichungen entständen:

$$(CH_3)_2\ CH\ CH_2\ CHO + (CH_3)_2\ CHCH_2\ CHO =$$
$$(CH_3)_2\ CH\ CH_2\ CH(OH){-}CH{<}\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}{>}CH{-}CH_2{-}CHO$$

Diese Verbindung spalte nun bei längerer Einwirkung des Agens oder beim Erwärmen Wasser ab und gehe in das Condensationsprodukt $C_{10}H_{18}O$ über; da jedoch diesem Produkt, wie später nachgewiesen wird, nachstehende Konstitution zukommt:

$$(CH_3)_2\ CH{-}CH_2\ CH{=}\underset{\displaystyle CHO}{\underset{|}{C}}{-}CH{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

so muss auch das Aldol eine andere Konstitution besitzen als die oben angeführte, nämlich die Konstitution

$$(CH_3)_2{-}CH{-}CH_2{-}CH{<}\begin{matrix}OH\\CH{<}\begin{matrix}CHO\\CH{<}\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix}\end{matrix}\end{matrix}$$

Die Bildung des Körpers erfolgt dann nach folgendem Schema:

$$(CH_3)_2{-}CH{-}CH_2{-}CHO + CH_2{<}\begin{matrix}CHO\\CH{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\end{matrix} =$$

$$(CH_3)_2\ CH\ CH_2\ CH{<}\begin{matrix}OH\\CH{<}\begin{matrix}CHO\\CH{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\end{matrix}\end{matrix}$$

[1] Inauguraldissertation, Freiburg 1876.

Das Condensationsprodukt $C_{18}H_{18}O$ bildet sich aus diesem Aldol in nachstehender Weise:

$$(CH_3)_2\ CH\ CH_2\ CH{<}\begin{matrix}OH\\CH\end{matrix}{<}\begin{matrix}CHO\\CH(CH_3)_2\end{matrix} =$$

$$H_2O + (CH_3)_2\ CH\ CH_2\ CH{=}C{-}CH(CH_3)_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CHO$$

2. $C_{10}H_{18}O$ dieses Produkt ist, wie oben gezeigt, ein Aldehyd, wurde von *Borodin*[1] durch Erhitzen von Valeraldehyd in zugeschmolzener Röhre auf 240° erhalten, wobei sich zwei Moleküle Valeraldehyd unter Abspaltung von einem Molekül Wasser condensieren.

$$2\,C_5H_{10}O = H_2O + C_{10}H_{18}O.$$

Denselben Körper erhielten *Borodin* und *Riban*[2] bei der Einwirkung von Natrium auf Valeraldehyd, dann wurde er erhalten von *Kekulé*[3] durch Einwirkung von Zinkchlorid; ausserdem bildet sich derselbe noch bei Einwirkung vieler anderer Körper auf den Isovaleraldehyd.

3. $C_{10}H_{22}O$ von Sdp. 203°. Dieser Körper ist ein Alkohol, der sich nach *Borodin* bei der Einwirkung von Natrium auf Valeraldehyd bilden soll und *Borodin* gibt uns für die Bildung dieses Körpers folgende Gleichung:

$$3\,C_5\,H_{10}\,O + Na_2 = C_{10}\,H_{21}\,Na\,O + C_5\,H_9\,Na\,O$$
$$C_{10}\,H_{21}\,Na\,O + H_2\,O = C_{10}\,H_{22}\,O + Na\,OH.$$

Plausibler erscheint es jedoch, dass der Körper $C_{10}H_{18}O$ durch den nascierenden Wasserstoff reduciert werde.

$$C_{10}H_{18}O + 4\,H = C_{10}H_{22}O.$$

4. Das Condensationsprodukt $C_{16}H_{28}O_2$ von Sdp. 235—245.[5]

5. Die Verbindung $C_{20}H_{38}O_3$[5] entstanden aus vier Mole-

[1] J. B. 1869, 506.
[2] J. B. 1864, 337.
[3] J. B. 1864, 337.
[4] J. B. 1873, 476.
[5] *Gäss*, Inauguraldissertation, Freiburg 1876.

külen Valeraldehyd unter Austritt von einem Molekül Wasser

$$C_{20}H_{38}O_3 = 4C_5H_{10}O - H_2O;$$

dieser Körper zerfällt bei der Destillation in hohe und niedrig siedende Produkte und den Aldehyd $C_{10}H_{18}O$.

6. $C_{50}H_{98}O_9$ Sdp. 268—275.[1]
7. $C_{30}H_{52}O$ ist nicht mit Sicherheit nachgewiesen; dieser undestillierbare Körper ist auch mit Wasserdämpfen nicht flüchtig; er entsteht beim Kochen des Körpers $C_{10}H_{18}O$ mit alkoholischem Kali.

Gäss condensierte den Valeraldehyd mit verschiedenen Condensations-Mitteln und erhielt dabei Resultate, welche er in nachstehender Tabelle zusammenfasst:

	$C_5H_{10}O$	275—280	268—275	260—265	235—240	177—191
C	69,76	69,84	71,23	73,62	75,00	77,92
H	11,62	11,75	12,02	11,60	11,70	11,75
				$C_{20}H_{38}O_3$	$C_{15}H_{28}O_2$	$C_{10}H_{18}O$
						Theorie
				C 73,62	C 75,00	C 77,92
				H 11,66	H 11,62	H 11,75

[1] *Gäss*, Inauguraldissertation, Freiburg 1876.

Einwirkung von Natrium auf ätherische Valeraldehydlösung.

Die Condensation des Valeraldehyds suchte ich zuerst in der Weise durchzuführen, dass ich denselben in gleichen Volumen Aether löste, die ätherische Lösung in einem geräumigen Kolben auf Wasser schichtete, und nun unter Kühlung in entsprechenden Portionen Natrium eintrug; nach vollendeter Reaktion wurde das Oel von der alkalischen Lösung getrennt, letztere mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung des Reaktionsprodukts mit geglühter Pottasche getrocknet, von der Pottasche filtriert und nun der Aether abdestilliert; es hinterblieb ein schwachgelb gefärbtes Oel, welches, der fraktionierten Destillation unterworfen, bis zu 310° siedete. Fraktionen von konstantem Siedepunkt konnten trotz wiederholten Fraktionierens nicht erhalten werden, da sich die Reaktionsprodukte immer von neuem unter Wasserabspaltung zersetzten und niedrig und höher siedende Produkte lieferten. Als die einzelnen Fraktionen der Analyse unterworfen wurden, ergab sich, dass auch keine derselben Zahlen ergab, die auch nur annähernd auf eine Formel stimmten; der Grund lag darin, dass die Condensationsprodukte meist oxydiert waren und natürlich keine richtigen Resultate erhalten werden konnten, da ja demnach keine einheitlichen Körper vorlagen. Die Oxydationsfähigkeit dieser Condensationsprodukte ist eine enorme, was dadurch bewiesen wurde, dass ich Bimssteinstückchen mit dem Oele tränkte und diese Stückchen nun in ein mit Luft gefülltes Reagensglas, welches mit Quecksilber abgesperrt war, aufsteigen liess, nachdem der ursprüngliche Stand des Quecksilbers im

Rohre markiert war, blieb das Rohr sich selbst überlassen; nach Verlauf von einer halben Stunde war das Quecksilber um ein Bedeutendes gestiegen, was nur auf die Oxydation des Oels zurückzuführen ist, und in der That zeigte sich dasselbe sehr stark sauer. Zur Trennung der gebildeten Säure von unoxydiertem Oel wurde nun dasselbe mit Na OH übersättigt und das Condensationsprodukt mit Wasserdämpfen abdestilliert, das übergegangene Oel getrocknet und nun rasch analysiert; obgleich der Kohlenstoffgehalt um ein bedeutendes gestiegen war, so hatten auch diese Resultate wenig Wert, da sich die Produkte schon wieder etwas oxydiert hatten. Die Natriumsalze wurden gereinigt und mit salpetersaurem Silber fraktioniert gefällt; diese Silbersalze gaben bei der Analyse meist Resultate, die auf $C_4 H_9 Ag O_2$ und $C_{10} H_{19} Ag O_2$ stimmten.

Da sich aus diesen Untersuchungen ergab, dass die Condensationsprodukte des Valeraldehyds eine enorme Oxydationsfähigkeit besitzen, und bei der Oxydation an der Luft meist Capronsäure, ferner eine ungesättigte Säure und Valeriansäure liefern, so stellte ich mir die Aufgabe, das bei 187 bis 191 ° siedende Condensationsprodukt in grösserer Menge darzustellen und in Kreis meiner Versuche zu ziehen. Daher war es angezeigt, eine Methode auszuarbeiten, welche eine möglichst grosse Ausbeute der Verbindung $C_{10} H_{18} O$ lieferte.

Verhalten von Natronhydrat gegen Valeraldehyd.

Die Einwirkung der Basen auf Valeraldehyd ist eine sehr energische. Festes Aetznatron wirkt auf den Aldehyd heftig ein unter bedeutender Erwärmung und es bilden sich trotz Kühlung hochmolekulare Condensations-Produkte, welche sich schwer reinigen und von einander isolieren lassen. Weniger stark wirkt 13,5% alkoholisches Kali; es bilden sich jedoch immer noch höhere Condensations-Produkte. Nach mehreren Versuchen wurde folgendes Verfahren für das zweckmässigste gefunden:

50 gr Isovaleraldehyd werden mit 100 gr einprozentiger alkoholischer Kalilösung gemischt. Die Reaktion tritt sofort unter Erwärmung ein, weshalb man mit Eiswasser kühlt, nach 24stündigem Stehen ist die Condensation meist beendigt. Verläuft die Reaktion gut, so darf sich der Kolben-Inhalt nur schwach gelb färben.

Zur Gewinnung und Isolierung der entstandenen Verbindungen gibt man Wasser hinzu und nimmt das ausgeschiedene Oel mit Aether auf. Die ätherische Lösung ist mit geglühter Pottasche zu trocknen und hierauf der Aether vom Kohlensäurestrome abzudestillieren

Die alkalische Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die ausgeschiedene Fettsäure mit Wasserdämpfen abgetrieben. Den Destillationsrückstand neutralisierte ich mit kohlensaurem Kali, brachte ihn auf dem Wasserbad zur Trocknis und extrahierte denselben mit absolutem Alkohol. Die alkoholische Lösung enthielt nun das organisch saure Kalisalz neben anorganischen Kalisalzen. Zur vollständigen Reindarstellung des ersteren wurde die alkoholische Lösung wiederum

auf dem Wasserbad zur Trocknis verdampft und hierauf nochmals mit Alkohol extrahiert; die Operation wiederholt, bis das organischsaure Kalisalz vollständig rein war. Leider war die Ausbeute für eine Analyse zu gering. In wenig Wasser gelöst und mit Chlorcalciunlösung versetzt, setzte sich ein weisses krystallinisches Kalksalz ab, das im Wasser schwer, jedoch leichtlöslich im heissen absoluten Alkohol war, aus welchem es sich beim Erkalten wieder ausschied. Dieses Kalksalz war jedenfalls die Calciunverbindung der ungesättigten Säure $C_{10} H_{18} O_2$.

In der alkalischen Lösung wäre demnach das Natriumsalz der Isovaleriansäure und der ungesättigten Säure $C_{10} H_{18} O_2$ enthalten. Die Bildung dieser Salze können wir uns durch nachstehende Gleichungen erklären.

$$4\ C_5 H_{10} O + Na\,O\,H = C_5 H_9 O_2 Na$$
$$+ C_5 H_{11} O H + C_{10} H_{18} O + H_2 O$$
$$2\ C_{10} H_{18} O + Na\,O\,H = C_{10} H_{17} Na O_2 + C_{10} H_{20} O.$$

Es ist jedoch plausibler anzunehmen, dass sich die Säuren $C_{10} H_{18} O_2$ und $C_5 H_{10} O_2$ durch Oxydation der entsprechenden Aldehyde gebildet haben.

Das Condensationsprodukt wurde nun zur Trennung der fraktionierten Destillation unterworfen; es ging zuerst unveränderter Valeraldehyd über, dann folgte die Hauptmenge zwischen 180—200° siedend, hierauf die höher siedenden Condensations-Produkte bis zu 290°, welche sich teilweise bei wiederholter Destillation unter Abspaltung von Wasser in höher und niedrig siedende Produkte zersetzten, wodurch die Ausbeute an dem Aldehyd $C_{10} H_{18} O$ erhöht wurde. Bei 300° war die Destillation zu beendigen und die rückständig braune, zähe, schmierige Masse wurde im Vacuum weiter fraktioniert. Der Destillationsrückstand war strengflüssig und von tiefbrauner Färbung. Durch Destillation mit Wasserdämpfen liess sich aus ihm ein tiefbraungefärbtes, klares Oel gewinnen, welches mit Aether aufgenommen und mit entwässertem Kupfervitriol getrocknet wurde. Aus dem letzten Rückstand, welcher sich in Aether, Alkohol und Schwefelsäure mit tiefbrauner Farbe löste, war kein analysenreines Produkt zu gewinnen.

Fraktion 180–200°.

Aus dieser Fraktion wurde durch wiederholtes Destillieren im Kohlensäurestrome ein bei 190° siedendes farbloses Oel gewonnen. Die Analyse desselben ergab in

0,2696 Substanz 0,2677 H_2O und 0,7334 CO_2

Gefunden	Berechnet $C_{10}H_{18}O$
C = 74,19 %	77,92 %
H = 11,04 %	11,69 %
O = 14,77 %	10,39 %

Die gefundenen Resultate stimmen nicht im geringsten auf die prozentische Zusammensetzung eines Condensationsproduktes des Aldehyds $C_5H_{10}O$. Für den Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ ergibt sich eine Differenz = 3,73 % C und ein Ueberschuss von 4,30 % O. Es lag daher die Vermutung nahe, dass eine teilweise Oxydation eingetreten sei und in der That erwies sich das analysierte Oel sauer. Zur Entfernung der Säure wurde die bei 190° siedende Fraktion mit geglühter Pottasche behandelt. Das entsäuerte Produkt gab bei der Verbrennung folgende Zahlen.

I. 0,2395 gr Substanz lieferten
0,6765 gr CO_2 und 0,2566 gr H_2O

II. 0,2530 gr Substanz lieferten
0,7150 gr CO_2 und 0,2768 gr. H_2O

Gefunden		Berechnet $C_{10}H_{18}O$
I	II	
C 77,04	77,02	77,92
H 11,91	12,14	11,69
O 11,15	10,79	10,39

Die Analysen ergaben also noch eine Differenz von 0,9 % Kohlenstoff, welche daher rührt, dass Oxydation des Produktes nicht zu umgehen war.

Um nun ein einigermassen befriedigendes Resultat zu erhalten, wurde eine neue Menge Valeraldehyd condensiert: das Reaktionsprodukt mit Aether aufgenommen und mit geglühter Pottasche getrocknet. Der Aether auf dem Wasserbade im

Kohlensäurestrome abdestilliert und der Rückstand im Kohlensäurestrome fraktioniert. Die Fraktion 187—190° wurde direkt in vorher gewogene Verbrennungskügelchen gefüllt. Bei der Analyse wurden nun folgende Zahlen erhalten:

I. 0,1481 Substanz gab 0,4216 C O_3 und 0,1558 H_2 O
II 0,1386 Substanz gab 0,3934 C O_2 und 0.1464 H_2 O
III. 0,1633 Substanz gab 0,4660 C O_2 und 0,1720 H_2 O

	Gefunden			Berechnet C_{18} H_{19} O
	I	II	III	
C	77,64	77,43	77,83	77,92
H	11,68	11,74	11,70	11,69

Dieser Körper C_{10} H_{18} O ist ein Aldehyd; er ist eine gelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit und wird beim Stehen an der Luft, wahrscheinlich infolge der Oxydation, farblos. Entgegen der Angabe von *Borodin* verbindet er sich nicht mit saurem schwefligsauren Natron und Ammoniak. Seine Aldehydnatur dokumentiert er jedoch durch seine enorme Oxydationsfähigkeit an der atmosphärischen Luft, ferner reduciert er ammoniakalische Silberlösung, frisch gefälltes Silberoxyd und Fehling'sche Lösung.

Behandlung der höher siedenden Fraktionen.

Da es sich zeigte, dass der zwischen 200—300° siedende Teil sehr sauer, wurde er zur Entfernung der gebildeten Säure mit Sodalösung behandelt; das entsäuerte Oel von der alkalischen Lösung getrennt, mit Aether aufgenommen, mit geglühter Pottasche getrocknet; die ätherische Lösung in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben filtriert; im Kohlensäurestrome der Aether abdestilliert und der Rückstand im Kohlensäurestrome erkalten lassen. Das rückständige Oel wurde, weil es sich bei der Destillation unter Wasserabspaltung zersetzte, im Kohlensäure-

strome von 5—5° fraktioniert und die einzelnen Fraktionen wieder direkt in vorher gewogene Verbrennungskügelchen gefüllt. Der Verbrennung unterworfen, lieferten sie nachstehende Resultate:

I. Sdp. 200—205°.

1. 0,1316 Substanz gab 0,1420 H_2O
2. 0,1123 Substanz gab 0,2985 CO_2 0,1195 H_2O

	Gefunden		Berechnet $C_{20}H_{40}O_3$
	1	2	
C	—	72,49 %	73,17 %
H	11,99	11,93 %	12,02 %

II. Sdp. 205—210°.

1. 0,2575 Substanz gab 0,6895 CO_2 0,2735 H_2O
2. 0,1625 Substanz gab 0,4315 CO_2 0,1700 H_2O

	Gefunden		Berechnet $C_{25}H_{50}O_4$
	1	2	
C	73,03	72,42	72,46
H	11 08	11,63	12,07

III. Sdp. 210—215°.

1. 0,1675 Substanz gab 0,4465 CO_2 und 0,1770 H_2O
2. 0,2180 Substanz gab 0,5800 CO_2 und 0,2317 H_2O

	Gefunden		Berechnet $C_{25}H_{28}O_4$
	1	2	
C	72,70 %	72,56 %	72,81 %
H	11,78 %	11,80 %	11,65 %

IV. Sdp. 215—220°.

1. 0,2385 Substanz gab 0,6375 CO_2 und 0,2505 H_2O
2. 0,1522 Substanz gab 0,4060 CO_2 und 0,1590 H_2O

	Gefunden		Berechnet $C_{20}H_{40}O_3$
	1	2	
C	72,89	72,73	73,17
H	11,83	11,69	12,20

V. Sdp. 220—225°.

1. 0,2110 Substanz gab 0,2210 H_2O
2. 0,1770 Substanz gab 0,4733 CO_2 und 0,1860 H_2O
3. 0,2140 Substanz gab 0,5720 CO_2 und 0,2265 H_2O

Gefunden

	1	2	3
C	—	73,09 %	72,89 %
H	11,64 %	11,65 %	11,76 %

VI. Sdp. 225—230°.

1. 0,1690 Substanz gab 0,1800 H_2O
2. 0,1017 Substanz gab 0,2737 CO_2 und 0,1058 H_2O

Gefunden

	1	2
C	—	73,39 %
H	11,83	11,86 %

VII. Sdp. 230—235°.

1. 0,1725 Substanz gab 0,4660 CO_2 und 0,1835 H_2O
2. 0,1810 Substanz gab 0,1905 H_2O

Gefunden

	1	2
C	73,23	—
H	11,82	11,69

VIII. Sdp. 235—240°.

1. 0,1973 Substanz gab 0,5285 CO_2 und 0,2075 H_2O
2. 0,1605 Substanz gab 0,4330 CO_2 und 0,1670 H_2O

Gefunden

	1	2
C	73,09	73,49 %
H	11,68	11,56 %

IX. Sdp. 240—245°.

1. 0,1432 Substanz gab 0,1490 H_2O
2. 0,1360 Substanz gab 0,3605 CO_2

Gefunden

	1	2
C	—	73,19 %
H	11,52 %	—

X. Sdp. 245—250°.

1. 0,1390 Substanz gab 0,3740 CO_2 und 0,1485 H_2O
2. 0,1300 Substanz gab 0,3515 CO_2 und 0,1360 H_2O

	Gefunden	
	1	2
C	73,38 %	73,70 %
H	11,87 %	11,62 %

XI. Sdp. 250—255°.

1. 0,1798 Substanz gab 0,4810 CO_2 und 0,1895 H_2O
2. 0,1650 Substanz gab 0,4435 CO_2 und 0,1725 H_2O

	Gefunden	
	1	2
C	73,06 %	73,36 %
H	11,71 %	11,61 %

XII. Sdp. 255—260°.

1. 0,1930 Substanz gab 0,2025 H_2O
2. 0,1630 Substanz gab 0,4395 CO_2 und 0,1707 H_2O

	Gefunden	
	1	2
C	—	73,54 %
H	11,69 %	11,63 %

XIII. Sdp. 260—265°.

0,1685 Substanz gab 0,4555 CO_2 und 0,1805 H_2O

	Gefunden
C	73,73 %
H	11,90 %

XIV. Sdp. 265—270°.

1. 0,2025 Substanz gab 0,5465 CO_2 und 0,2120 H_2O
2. 0,1558 Substanz gab 0,4195 CO_2 und 0,1635 H_2O

	Gefunden	
	1	2
C	77,63 %	73 57 %
H	11,76 %	11,69 %

XV. Sdp. 270—275°.

0,1022 Substanz gab 0,2770 CO_2 und 0,1095 H_2O

	Gefunden
C	73,92 %
H	11,90 %

XVI. Sdp. 275—280°.

1. 0,2145 Substanz gab 0,5835 CO_2 und 0,2245 H_2O
2. 0,2670 Substanz gab 0,2772 H_2O

	Gefunden	
	1	2
C	74,19 %	11,54 %
H	11,63 %	11,54 %

XVII. Sdp. 280—285°.

1. 0,2195 Substanz gab 0,2290 H_2O
2. 0,1050 Substanz gab 0,2860 CO_2 und 0,1085 H_2O

	Gefunden	
	1	2
C	—	74,19 %
H	11,84 %	11,42 %

XVIII. Sdp. 185—290°.

1. 0,1360 Substanz gab 0,1450 H_2O
2. 0,1890 Substanz gab 0,5155 CO_2 und 0,1947 H_2O

	Gefunden		Berechnet $C_{50}H_{98}O_9$
	1	2	
C	—	74,39 %	74,44 %
H	11,84 %	12,16 %	12,16 %

Fraktionen im Vacuum bei 15 mm Druck.

XIX. Sdp. 170—180°.

1. 0,2021 Substanz gab 0,5570 CO_2
2. 0,1692 Substanz gab 0,1757 H_2O

	Gefunden	Berechnet $C_{30}H_{56}O_4$
C	75,17 %	75,00 %
H	11,54 %	11,66 %

XX. Sdp. 190—200°.

0,1375 Substanz gab 0,3233 CO_2 und 0,1455 H_2O

Gefunden

C 74,04 %
H 11,76 %

XXI. Sdp. 220—230°.

1. 0,1900 Substanz gab 0,1960 H_2O
2. 0,1275 Substanz gab 0,3525 CO_2 und 0,1328 H_2O

Gefunden

	1	2
C	—	75,40 %
H	11,46 %	75,50 %

XXII. Sdp. 230—240°.

1. 0,2130 Substanz gab 0,5895 CO_2 und 0,2172 H_2O
2. 0,2192 Substanz gab 0,2230 H_2O

Gefunden

	1	2
C	75,48 %	—
H	11,33 %	11,30 %

XXIII. Sdp. 240—250°.

1. 0,1740 Substanz gab 0,4835 CO_2 und 0,1785 H_2O
2. 0,1952 Substanz gab 0,2025 H_2O

Gefunden

	1	2
C	76,31 %	—
H	11,34 %	11,57 %

XXIV. Sdp. 270—280°.

1. 0,1920 Substanz gab 0,5365 CO_2 und 0,1915 H_2O
2. 0,1620 Substanz gab 0,1625 H_2O

Gefunden

	1	2
C	76,68 %	—
H	11,09 %	11,14 %

XXV. Im Vacuum undestillierbares Oel mit Wasserdämpfen flüchtig.

1. 0,2158 Substanz gab 0,2970 CO_2 und 0,2220 H_2O
2. 0,2160 Substanz gab 0,5957 CO_2 und 0,2220 H_2O
3. 0,2110 Substanz gab 0,5815 CO_2 und 0,2140 H_2O

	Gefunden			Berechnet $C_{30}H_{54}O_4$
	1	2	3	
C	75,22 %	75,16 %	75,45 %	75,31 %
H	11,42 %	11,27 %	11,43 %	11,30 %

Um einen Ueberblick über diese Resultate zu erhalten, sei nachstehende Tabelle angeführt, in welcher zu gleicher Zeit die Resultate von *Gäss* verglichen werden.

I.

Siedepunkt	Gefunden %C	Gefunden %H	Berechnet %C	Berechnet %H	Gäss %C	Gäss %H
			$C_{19}H_{18}O$			
187—191°	77,64	11,68	77,92	11,69	77,92	11,75
200—205°	72,49	11,99				
205—210°	73,03	11,80	$C_{25}H_{18}O_4$			
210—215°	72,70	11,78	72,81	11,65		
215—220°	72,89	11,83				
220—225°	73,09	11,65	$C_{20}H_{38}O_3$			
225—230°	73,39	11,86	73,62	11,66		
230—235°	73,73	11,82			75,00	11,07
235—240°	73,49	11,56				
240—245°	73,19	11,52	$C_{20}H_{38}O_3$			
245—250°	73,70	11,62	73,62	11,66		
250—255°	73,36	11,61				
255—260°	73,54	11,63			73,62	11,60
260—265°	73,73	11,90				
265—270°	73,63	11,76			71,23	12,02
270—275°	73,92	11,90	$C_{50}H_{98}O_9$			
275—280°	74,19	11,63	74,44	12,16		
280—285°	74,19	11,42				
285—290°	74,39	12,16				

II. Im Vacuum destilliertes Oel bei 15 mm Druck.

Siedepunkt bei 15 mm Druck	Gefunden		Berechnet	
	% C	% H	% C	% H
			$C_{30}H_{56}O_4$	
170—180°	75,17	11,54	75,00	11,66
220—230°	75,40	11,58		
230—240°	75,48	11,33		
240—250°	76,31	11,34		
270—280°	76,68	11,09		

III. Im Vacuum nicht destillierbares Oel mit Wasserdämpfen flüchtig.

	Gefunden		Berechnet $C_{30}H_{54}O_4$	
C	75,22	75,16 %	75,45	75,31 %
H	11,42 %	11,27 %	11,43 %	11,30 %

Untersuchung der alkalischen Lösung.

Die durch Entsäuerung des Condensationsproduktes gewonnene alkalische Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert; die ausgeschiedene Säure mit Aether aufgenommen; die ätherische Lösung mit entwässertem Kupfvitriol getrocknet und der Aether abgetrieben. Der Rückstand fraktioniert, siedet bei 230—250°, erwies sich als die später zu beschreibende Säure $C_{10}H_{18}O_2$.

Oxydation des Aldehyds $C_{10}H_{18}O$ mit frisch gefälltem Silberoxyd.

Aldehyde werden bekanntlich leicht durch frisch gefälltes Silberoxyd, sowie durch ammoniakalische Silberlösung unter Abscheidung von metallischem Silber (Silberspiegel) zu Säuren oxydiert. Das Condensationsprodukt $C_{10}H_{18}O$ vom Siedepunkt 187—190° wurde mit frischgefälltem Ag_2O angerührt; die Reaktion verläuft schon bei gewöhnlicher Temperatur; nach deren Beendigung wurde das unoxydierte Oel mit Aether aufgenommen. Der Rückstand aus organisch sauren Silbersalzen und metallischem Silber bestehend wurde, nachdem er mit Wasser versetzt, mit verdünnter Salpetersäure angesäuert. Die ausgeschiedene ölige Säure mit Aether aufgenommen; der Aether abdestilliert und der Rückstand mit verdünnter Sodalösung bis zur schwachalkalischen Reaktion versetzt. Das organischsaure Natronsalz bildet mit überschüssigem kohlensaurem Natron Krystalle, welche sich im Wasser mit Fluorescenz lösen. Zur Reindarstellung der organischsauren Salze wurde das Natronsalz wiederholt mit absolutem Alkohol behandelt. Das so von Soda befreite Salz ist eine hygroskopische braune, zähe, sich fettig anfühlende Masse und setzt sich mit den meisten Metallsalzen zu schwerlöslichen Verbindungen um, welche sich beim

Kochen mit Wasser in basische Salze und freie Säuren zerlegen. Ein Teil des Natronsalzes wurde in wenig Wasser gelöst und zur Herstellung des Silbersalzes mit Silbernitratlösung versetzt. Das gefällte organischsaure Silbersalz rasch abgesaugt, mit destilliertem Wasser gut gewaschen und schnell getrocknet. Das im Vacuum über concentrierter Schwefelsäure bis zum constanten Gewichte getrocknete Salz lieferte bei der Analyse nachstehende Resultate:

I. 0,2140 gr Silbersalz gab 0,2985 CO_2 0,1041 H_2O u. 0,093 Ag
II. 0,1880 gr Silbersalz gab 0,2615 CO_2 0,0943 H_2O u. 0,080 Ag

	Gefunden		Berechnet	
	1	2	$C_{10}H_{17}AgO_2$	$C_5H_9AgO_2$
C	38,04%	37,93%	43,32%	28,71%
H	5,41%	5,57%	6,14%	4,30%
Ag	43,45%	42,56%	38,99%	51,67%

Ein zweiter Teil der wässerigen Natronsalzlösung wurde mit salpetersaurem Silber fraktioniert gefällt; es wurden drei Fällungen erhalten. Die analysentrockenen Salze gaben bei der Verbrennung nachstehende Zahlen:

I. 0,1845 Substanz gab 0,2805 CO_2; 0,1003 H_2O u. 0,0725 Ag
II. 0,1823 Substanz gab 0,2662 CO_2; 0,0990 H_2O u. 0,0720 Ag
III. 1. 0,2077 Substanz gab 0,2605 CO_2; 0,0985 H_2O u. 0,0926 Ag
2. 0,2165 Substanz gab 0,2740 CO_2; 0,1013 H_2O u. 0,0957 Ag

	1	2	3		$C_{10}H_{17}AgO_2$	$C_5H_9AgO_2$
C	41,46%	39,82%	34,21%	34,51%	43,32%	28,71%
H	6,04%	6,05%	5,27%	5,19%	6,15%	4,30%
Ag	39,30%	39,49%	44,58%	44,20%	38,99%	51,67%

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass der Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ bei der Oxydation mit Silberoxyd eine teilweise Spaltung erleidet, wobei sich neben valeriansaurem Silber das Silbersalz $C_{10}H_{17}AgO_2$ bildet.

$$2\,C_{10}H_{18}O + 4\,Ag_2O = C_{10}H_{17}AgO_2 + Ag + 2\,C_5H_9AgO_2 + H.$$

Oxydation des Aldehyds $C_{10}H_{18}O$ durch Luft.

Da die Oxydation der Verbindung $C_{10}H_{18}O$ mit frisch gefälltem Silberoxyd zu energisch vor sich geht, so versuchte ich die Oxydation mit atmosphärischem Sauerstoff. 3,7525 gr Aldehyd wurde in einer offenen Schale an der Luft stehen gelassen; nach 24 Stunden wurde eine Gewichtszunahme von 0,2565 gr konstatiert, welche nach weiteren 24 Stunden auf 0,2630 gr und endlich am dritten Tage auf 0,2670 gr stieg.

3,7525 gr würden 0,3896 gr Sauerstoff verlangen, wenn sie vollständig in die Säure $C_{10}H_{18}O_2$ übergehen sollten, während sich nur eine Gewichtszunahme von 0,2670 gr ergab. Eine grössere Menge Aldehyd setzte ich nun der Oxydation an der Luft aus, indem ich Bimssteinstückchen mit dem Aldehyd getränkt in flachen Schalen an der Luft stehen liess. Die gebildete Säure von Zeit zu Zeit von dem unoxydierten Oel durch verdünnte Sodalösung getrennt; das unveränderte Oel wurde zur neuen Oxydation verwendet. Die alkalische Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Der Alkohol abgetrieben und der Rückstand wieder mit Alkohol behandelt. Diese Operation wiederholt bis das organische saure Salz von Carbonat völlig befreit war. Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die wässerige Lösung des Alkalisalzes mit Höllensteinlösung versetzt. Das reinweisse Silbersalz rasch filtriert, mit Wasser gut gewaschen und im Vacuum über concentrierter Schwefelsäure bis zum konstanten Gewichte getrocknet. Das sehr lichtbeständige und in Wasser schwer lösliche Silbersalz ergab bei der Analyse nachstehende Resultate:

1. 0,1293 gr Substanz gab 0,2027 CO_2; 0,0728 H_2O u. 0,0505 Ag
2. 0,1988 gr Substanz gab 0,3065 CO_2 u. 0,0773 Ag
3. 0,1968 gr Substanz gab 0,3085 CO_2; 0,1100 H_2O u. 0,0765 Ag

	Gefunden			Berechnet
	1	2	3	$C_{10}H_{17}AgO_2$
C	42,76 %	42,05 %	42,75 %	43,32 %
H	6,26 %	—	6,21 %	6,14 %
Ag	39,06 %	38,89 %	38,88 %	38,09 %

Aus diesen Analysen ist zu ersehen, dass der Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ in der That durch den Sauerstoff der Luft zur Säure $C_{10}H_{18}O_2$ oxydiert wird. Das Defizit an Kohlenstoff mag einer Verunreinigung durch valeriansaures Silber zuzuschreiben sein.

Darstellung der freien Säure $C_{10}H_{18}O_2$.

Zur Abscheidung der freien Säure zersetzt man das Natronsalz mit verdünnter Schwefelsäure; das ausgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen und mit entwässertem Kupfervitriol getrocknet. Nachdem der Aether acdestilliert, blieb ein stark nach Fettsäure riechender, schwachbraun gefärbter Rückstand, welcher, der fraktionierten Destillation unterworfen, bei 160° zu sieden begann, dann stieg das Quecksilber des Thermometers langsamer, indem Isovaleriansäure destillierte. Die Hauptmenge ging zwischen 230—250° über und es liess sich daraus durch wiederholte Fraktionierung ein zwischen 247—249° siedendes Oel von schwachgelber Färbung und nicht unangenehmen Geruch gewinnen. Bei der Verbrennung desselben wurden nachstehende Resultate erhalten:

1. 0,2090 Substanz gab 0,5418 CO_2 und 0,2017 H_2O
2. 0,2130 Substanz gab 0,5503 CO_2 und 0,2065 H_2O

	Gefunden		Berechnet $C_{10}H_{18}O_2$
	1	2	
C	70,7 %	70,47 %	70,59 %
H	10,72 %	10,77 %	10,59 %

Die Säure $C_{10}H_{18}O_2$ ist nach ihrer Bildung, wie der Aldehyd $C_{10}H_{18}O$, ungesättigt; sie addiert daher ein Molekül Bromwasserstoff und ein Molekül Brom.

$$C_{10}H_{18}O_2 + HBr = C_{10}H_{19}BrO_2$$
$$\text{und } C_{10}H_{18}O_2 + Br_2 = C_{10}H_{18}Br_2O_2.$$

Silbersalz $C_{10}H_{17}AgO_2$.

Zur Reindarstellung des Silbersalzes kocht man die bei 147—149° siedende Säure mit verdünnter Kalicarbonatlösung bis zur schwachalkalischen Reaktion. Das überschüssige kohlensaure Kali wurde vom organisch sauren Salz durch wiederholtes Trocknen und Behandeln mit absolutem Alkohol getrennt. Das so erhaltene organischsaure Salz im Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silber gefällt; das schwerlösliche Silbersalz abgesaugt, gut gewaschen und bis zum konstanten Gewicht getrocknet, lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,1772 gr Substanz gab 0,2790 CO_2, 0,0995 H_2O u. 0,0702 Ag

II. 0,1588 gr Substanz gab 0,2500 CO_2, 0,0892 H_2O u. 0,0623 Ag

	Gefunden		Berechnet $C_{10}H_{17}AgO_2$
	1	2	
C	42,94 %	42,94 %	43,42 %
H	6,24 %	6,24 %	6,14 %
Ag	39,06 %	39,24 %	38,99 %.

Löslichkeits-Bestimmungen des Silbersalzes $C_{10}H_{17}AgO_2$ im Wasser bei 22°.

Zur Löslichkeits-Bestimmung des Silbersalzes wurde überschüssiges Silbersalz mit kochendem Wasser behandelt. Zur Vermeidung übersättigter Lösung mit einem scharfkantigen Glasstabe umgerührt und siedendheiss filtriert. Nach mehrstündigem Stehen bei gleichmässiger Temperatur (22°) wurde das abgeschiedene Silbersalz in ein gewogenes Kölbchen filtriert; hierauf das Filtrat gewogen und in einem tarrierten Schälchen eingedampft. Das rückständige Silbersalz anhaltend geglüht; das restierende Silber gewogen und hieraus die gelöste Silbersalzmenge berechnet. Die Löslichkeits-Bestimmung führte zu nachstehenden Resultaten:

39,1915 gr Filtrat bei 22° gaben beim Eindämpfen und Zersetzen 0,0123 gr Ag; diesem Silbergehalt entsprechen 0,0297 Silbersalz von der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}AgO_2$, folglich sind in 39,1915 gr — 0,0297 gr = 39,1618 gr Wasser 0,0297 Silbersalz und daher in 100 gr Wasser 0,0758 Silbersalz gelöst.

Eine weitere Bestimmung gab nachstehendes Resultat:

35,4195 gr Filtrat bei 22° gaben beim Eindampfen und Zersetzen des rückständigen Silbersalzes durch Glühen 0,0104 gr Silber, welchem Silbergehalte 0,0267 gr Silbersalz entsprechen; letztere waren also in 35,1495 gr — 0,0267 gr = 35,3928 gr Wasser gelöst und daher lösen 100 Teile Wasser 0,0754 gr Silbersalz.

Aus den beiden Resultaten geht hervor, dass 100 gr Wasser bei 22° C 0,0756 gr Silbersalz lösen.

Calciumsalz der Säure $C_{10}H_{18}O_2$.

Wie bereits erwähnt, gibt die wässerige Lösung des Natronsalzes mit den meisten Metallsalzlösungen schwerlösliche Niederschläge, welche sich beim Kochen mit Wasser leicht in basische Salze und freie Säuren spalten. Diese Salze bilden dann eine harzige Masse. Durch Fällen des Natronsalzes mit Chlorcalcium wird das Kalksalz erhalten; dasselbe ist krystallinisch weiss. Beim Kochen mit Wasser zersetzte sich ebenfalls unter Bildung der obenerwähnten Verbindungen, doch nicht in dem Masse wie die anderen Salze. Das gut gewaschene Kalksalz wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Das lufttrockne Salz verlor im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet kein Wasser mehr.

Wasserbestimmung.

0,2477 gr lufttrocknes Salz verloren bei 110° im Luftbad getrocknet 0,0052 gr Wasser, welchem Verlust 2,09 % Wasser entsprechen.

Calciumbestimmung des Salzes.

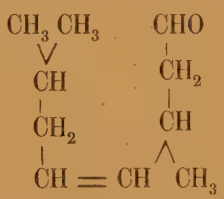
Das bei 110° getrocknete Salz = 0,2425 gr wurde zur Bestimmung des Calciums in einem Platintiegel mit concentrierter Schwefelsäure vorsichtig abgeraucht, das Abrauchen mit Schwefelsäure und Glühen so oft wiederholt, bis der gebildete Gyps reinweiss war und konstantes Gewicht hatte.

0,2425 gr Substanz gab 0,0823 $CaSO_4$ = 0,77 % Ca.

Gefunden	Berechnet $C_{20}H_{34}O_4Ca + {}^1/_2 H_2O$
Ca 9,77 %	10,33 %
H_2O 2,09 %	2,58 %

Constitution des Aldehyds $C_{10}H_{18}O$ und der Säure $C_{10}H_{18}O_2$.

Gäss glaubt dem Condensationsprodukt $C_{10}H_{18}O$, weil es bei der Oxydation mit dem bekannten Oxydationsgemisch von saurem chromsauren Kali und verdünnter Schwefelsäure neben der Säure $C_{10}H_{18}O_2$, Kohlendioxyd, Valerian- und Essigsäure liefere, nächstehende Constitutionsformel zuschreiben zu können:



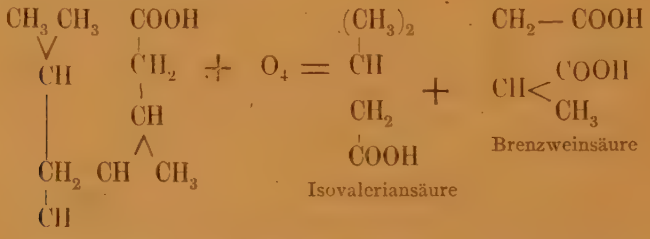
Nach allen analogen Fällen ist es jedoch wahrscheinlicher, dass die Condensation auch bei dem Isovaler-Aldehyd in der Weise erfolgt, dass der Sauerstoff der Aldehydgruppe des einen Moleküls mit den Wasserstoffatomen des Moleküls als Wasser austritt, welche der anderen Aldehydgruppe benachbart sind, also sich zur Aldehydgruppe in der α-Stellung

befinden und es ergibt sich dann für das Condensationsprodukt $C_{10}H_{18}O$ und der Säure $C_{10}H_{18}O_2$ nachstehende Constitution:

$$(CH_3)_2 - CH - C(=CH - CH_2 - CH - (CH_3)_2)(-CHO)$$

$$(CH_3)_2 - CH - C(=CH - CH_2 - CH - (CH_3)_2)(-COOH).$$

Betrachten wir das Verhalten dieser beiden Verbindungen gegen das Oxydations-Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure näher, so müsste nach den bekannten Oxydationsregeln die doppelte Bindung gelöst und die betreffenden beiden Kohlenstoffatome in die Carboxylgruppen übergeführt werden. Demnach müssten die beiden Verbindungnn Isovaleriansäure $C_5H_{10}O_2$ und Brenzweinsäure liefern, wenn sie nach *Gäss* zusammengesetzt wären.



Besitzt jedoch der Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ und die Säure $C_{10}H_{18}O_2$ die Constitution:

$$(CH_3)_2 - CH - C(=CH - CH_2 - CH - (CH_3)_2)(-CHO)$$

so muss Isovaleriansäure, Isobuttersäure und Kohlendioxyd gebildet werden. Zieht man ferner in Betracht, dass die Isobuttersäure nach *Erlmeyer* bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure in Essigsäure und Kohlensäure-Anhydrit gespalten wird, so stehen die Oxydations-Produkte, welche *Gäss* bei der Oxydation des Aldehyds erhielt, nämlich die Säure $C_{10}H_{18}O_2$, Isovaleriansäure und Kohlensäure mit der zweiten Constitutionsformel im Einklang. Der Mechanismus der Reaktion ist folgender: 1. der Aldehyd $C_{10}H_{18}O$

wurde zur Säure $C_{10}H_{18}O_2$ oxydiert. 2. Letztere wurde durch weitere Säurestoffzufuhr in Isobuttersäure, Isovaleriansäure und Kohlendioxyd übergeführt. 3. Die gebildete Isobuttersäure wurde endlich durch weitere Oxydation zu Essigsäure und Kohlensäure oxydiert.

Dieser Oxydationsvorgang lässt sich durch nachstehende Formeln realisieren:

1. $(CH_3)_2 - CH - \underset{\underset{COOH}{|}}{C} = CH - CH_2 - CH - (CH_3)_2 + 4O =$

$(CH_3)_2\,CH - COOH + (CH_3)_2 - CH - CH_2\,COOH + CO_2$

Isobuttersäure Isovaleriansäure

2. $(CH_3)_2\,CH - COOH + 6O = CH_3\,COOH + 2CO_2 + 2H_2O$

Isobuttersäure.

Oxydation der Säure $C_{10}H_{18}O_2$

mit

chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure.

Um nun einen Einblick in den Mechanismus der Condensation des Isovalerianaldehyds und in die Constitution der Säure $C_{10}H_{18}O_2$ resp. des Aldehyds $C_{10}H_{18}O$ zu erhalten, oxydierte ich 10 gr der Säure $C_{10}H_{18}O_2$ mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure. Um die weitere Oxydation der eventuell sich bildenden Buttersäure zu vermeiden, wendete ich eine etwas geringere Menge chromsaures Kali an, als die, welche im Stande war, 10 gr $C_{10}H_{18}O_2$ nach folgender Gleichung zu oxydieren:

$$3\,C_{10}H_{18}O_2 + 4\,K_2Cr_2O_7 + 16\,H_2SO_4 = 3\,C_5H_{10}O_2$$
$$+ 3\,C_4H_8O_2 + CO_2 + 4\,K_2SO_4 + 4\,Cr_2(SO_4)_3 + 16\,H_2O.$$

Die nach dieser Gleichung auf 10 gr Säure berechnete Menge Kalibichromat betrug 23 gr; zur Oxydation wurden jedoch nur 20 gr verwendet.

Die Reaktion selbst wurde in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben ausgeführt. Das chromsaure Kali wurde im Wasser gelöst und mit der zur Oxydation bestimmten Säure versetzt; die berechnete Menge Schwefelsäure durch einen Tropftrichter langsam zufliessen lassen. Die Oxydation verlief sehr energisch unter kräftiger Kohlensäure-Entwicklung. Die Kohlensäure wurde mit Kalkwasser nachgewiesen. Nachdem die Reaktion langsamer vor sich ging, erwärmte man auf freiem Feuer, bis die Chromsäure vollständig reduciert war. Die tiefgrün gefärbte Lösung wurde der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, bis das übergehende Destillat keine saure Reaktion mehr zeigte. Die rückständige chromalaunhaltige saure Lösung versucht mit Aether auszuschütteln; es gelang jedoch nicht, organische Substanz aufzunehmen und demnach waren keine zwei basischen Säuren gebildet worden. Das saure Destillat mit kohlensaurem Natron neutralisiert, löste sich nur zum Teil, indem ein Oel zurückblieb. Letzteres wurde mit Aether aufgenommen, mit entwässertem Kupfervitriol getrocknet und der Aether abgetrieben. Der Rückstand siedet nicht constant und oxydiert sich sehr rasch an der Luft. Für eine Analyse war die Menge zu gering.

Aus der schwach alkalischen Lösung wurde durch wiederholtes Trocknen und Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol das Gemisch der fettsauren Salze gewonnen; dasselbe gab, als ein kleiner Teil mit concentrierter Schwefelsäure erwärmt wurde, den charakteristischen Buttersäuregeruch. Die wässerige Lösung gab mit Eisenchlorid keine Färbung.

Das Natronsalz wurde zur Trennung der Säuren in zwei Hälften geteilt; die eine Hälfte in Wasser gelöst und mit verdünner Schwefelsäure angesäuert. Die ausgeschiedene Fettsäure mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung wiederholt mit Wasser gewaschen und schliesslich wurde der Aether abdestilliert. Die rückständige Säure vermischte ich mit der wässerigen Lösung der anderen Hälfte des Natronsalzes. Das Wasser wurde abdestilliert, von Zeit zu Zeit erneuert und die Destillation so lange fortgesetzt, bis das übergehende Destillat nicht mehr sauer reagierte.

Die rückständige wässerige Lösung des Natronsalzes wurde filtriert, in einer Schale etwas eingeengt und mit salpetersaurem Silber gefällt. Die Silbersalze wurden rasch filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Filtrierpapier gepresst und getrocknet. Dieselben im Vacuum über concentrierter Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet, gaben bei der Analyse folgende Resultate:

I. Fraktion:

3,0947 gr Silbersalz gab 0,0487 Ag

II. Fraktion:

0,2535 gr Silbersalz gab 0,2625 CO_2; 0,0960 H_2O u. 0,1335 Ag

III. Fraktion:

0,2335 gr Silbersalz gab 0,2435 CO_2 und 0,1265 Ag.

	Gefunden			Berechnet $C_5H_6AgO_2$
	1	2	3	
C	—	28,25 %	28,56 %	58,71 %
H	—	—	4,28 %	4,30 %
Ag.	51,43 %	52,74 %	54,17 %	51,67 %

Das Filtrat der Silbersalze wurde mit kohlensaurem Kali zersetzt, vom ausgeschiedenen Silberoxyde filtriert und die schwachalkalische Lösung zur Neutralisation der mit den Wasserdämpfen übergetriebenen Säure benützt. Die Säure vollständig neutralisiert und das erhaltene Kalisalz wiederholt mit absolutem Alkohol behandelt. Die carbonatfreien organischsauren Salze wurden zum Zwecke ihrer weiteren Trennung partiell gesättigt; indem die wässerige Lösung in zwei Teile getrennt und der eine Teil mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert wurde. Die ausgeschiedene Säure mit Aether wiederholt ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und der Aether abdestilliert. Der zweite Teil des Natronsalzes ist nun mit der erhaltenen Säure zu versetzen und mit Wasserdämpfen zu destillieren. Die Destillation war so lange fortzusetzen, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte. Das rückständige Natronsalz wurde filtriert, die Lösung auf dem Wasserbade etwas eingedampft und mit salpetersaurem Silber gefällt. Das analysentrockne Silbersalz gab bei der Analyse nachstehende Resultate:

1. 0,2292 gr Silbersalz gab 0,2420 CO_2; 0,0900 H_2O u. 0,1105 Ag
2. 0,1855 gr Silbersalz gab 0,1970 CO_2; 0,0743 H_2O u. 0,0967 Ag

	Gefunden		Berechnet $C_5H_9AgO_2$
	1	2	
C	28,79 %	28,96 %	28,71 %
H	4,36 %	4,45 %	4,30 %
Ag	52,14 %	52,13 %	51,67 %

Das Destillat wurde neutralisiert und das Natronsalz mit absolutem Alkohol gereinigt. Durch Fällen mit salpetersaurem Silber das Silbersalz hergestellt. Letzteres krystallisiert aus absolutem Alkohol in glänzenden Blättchen;

0,1150 gr Silbersalz gab 0,0385 H_2O und 0,0635 gr Ag

	Gefunden	Berechnet $C_4H_7AgO_2$
C	—	—
H	3,72 %	3,58 %
Ag	55,21 %	55, 4 %

Die Oxydationsprodukte der Säure $C_{10}H_{18}O_2$ durch das bekannte Oxydationsgemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure sind demnach Isovaleriansäure, Isobuttersäure und Kohlendioxyd.

Verhalten der Säure $C_{10}H_{18}O_2$ gegen schmelzendes Kali.

Die Säuren der Acrylsäurereihe werden bekanntlich beim Schmelzen mit Kali in zwei Fettsäuremoleküle gespalten, deren Kohlenstoffsumme gleich dem Kohlenstoffgehalte der ursprünglichen Säure ist.

$$C_nH_{2n} = C_{n'}H_{2n-1}COOH + 2KaOH =$$
$$C_nH_{2n-1}O_2K + C_{n'}H_{2n'+1}COOK + 2H.$$

Neben dieser Reaktion finden jedoch noch andere sekundäre statt, indem ja z. B. der nascierende Wasserstoff reducierend auf die ungesättigte Säure einwirkt.

$$C_nH_{2n} = C_nH_{2n-1}COOH + H_2 = C_nH_{2n+1}C_nH_{2n}COOH.$$

Diese durch Reduction gebildeten Fettsäuren werden nun in dritter Linie durch das schmelzende Kali mehr oder minder leicht in Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} übergeführt; hierauf beruht ja eine Darstellungsmethode der letzteren.

$$C_nH_{2n+1}COOK + KaOH = Ka_2CO_3 + C_nH_{2n+2}.$$

Da, wie bereits oben bemerkt, oxydierende Körper bei ungesättigten Verbindungen am leichtesten die Stelle der doppelten Kohlenstoffbindungen angreifen und die Spaltung des Kernes das Resultat der Oxydation ist, so lässt sich der Ort der doppelten Bindung im Kerne in gewissen Fällen aus der Natur der Spaltungs-Produkte ermitteln, ohne dass indessen dieser Weg im Allgemeinen zuverlässig wäre. Die beiden Isomeren Crotonsäuren der normalen Ketten:

$$\underset{\alpha\ \text{Crotonsäure}}{CH_3CH=CHCOOH} \quad \text{und} \quad \underset{\beta\ \text{Crotonsäure}}{CH_2=CH-CH_2COOH}$$

liefern nämlich beim Schmelzen mit Kali essigsaures Kali, woraus sich die erste Formel ergeben würde, während die zweite Formel zur Spaltung in Ameisen- und Propionsäure führen sollte. Die Ursache dieser auffälligen Erscheinung ist indessen durch die Beobachtung erklärt, dass die β Crotonsäure beim Erhitzen auf 180° in α Crotonsäure übergeht. Nach dem oben angeführten Gesetze muss die Säure $C_{10}H_{18}O_2$ beim Schmelzen mit Kali, mag sie die unten angeführte Konstitution I oder II besitzen, in zwei Moleküle Isovaleriansäure gespalten werden.

I. $$CH_3<\begin{matrix}CH=CH-CH_2-CH(CH_3)_2\\ CH-CH_2COOH\end{matrix} + 2KaOH = \begin{matrix}2(CH_3)_2-CH_2\\ COOK\end{matrix} + 2H$$

II. $$(CH_3)_2-CH<\begin{matrix}COOH\\ CH-CH_2-CH(CH_3)_2\end{matrix} + 2KaOH = \begin{matrix}(CH_3)_2\\ CH_2COOK\end{matrix} + 2H.$$

Es ist durchaus kein plausibler Grund vorhanden, dass die Säure $C_{10}H_{18}O_2$ beim Schmelzen mit Kali in Isobuttersäure, Isovaleriansäure und Kohlendioxyd oder Ameisensäure zerfalle, da bis jetzt beim Schmelzen der ungesättigten Säure mit Kali nur immer zwei Fettsäuren und nie Säuren der

Oxalsäurereihe, zu welcher Reihe ja auch die Kohlensäure zu rechnen ist, gebildet wurden. Diese Behauptung wird nun auch durch nachstehende Resultate bestätigt. Die Spaltung der Säure $C_{10}H_{18}O_2$ mit Kali bietet ungemein viele Schwierigkeiten.

In einem Silbertiegel wurde die doppelt berechnete, fein pulverisierte und etwas mit Wasser angefeuchtete Menge Kali geschmolzen und allmälig die Säure eingetragen. Die meiste Säure blieb unverändert und daher wurde die Schmelze über freiem Feuer vorgenommen. Die Reaktion trat erst bei höherer Temperatur ein und war schwierig zu leiten. Bei zu früher Unterbrechung der Schmelze wurde nur wenig Säure gespalten; ging man jedoch mit dem Erhitzen der Schmelze soweit, bis wirklich stürmische Reaktion unter Wasserstoffentwicklung eintrat, so bildeten sich flüchtige Kohlenwasserstoffe und die Ausbeute an fassbaren Spaltungsprodukten war sehr unbefriedigend. Nach mehreren Versuchen fand ich, dass die Schmelze am besten, obgleich immer noch mit enormen Verlusten verbunden, in der Weise ausgeführt wird, dass man die Säure in Portionen von 10 gr mit 100 gr äusserst fein gepulvertem Kali innig mengte und nun den Tiegel über freiem Feuer erhitzte. Nachdem die Masse geschmolzen war, trat nach weiteren 15 Minuten unter heftigem Aufschäumen lebhafte Reaktion ein. Die Schmelze war gut umzurühren und die Lampe von Zeit zu Zeit, um ein Uebersteigen zu verhindern, zu entfernen. Nach halbstündigem Schmelzen liess die Reaktion nach; die Spaltung war jedoch immer noch nicht vollendet. Die erkaltete Schmelze in Wasser gelöst und mit Säure angesäuert, die ausgeschiedene Säure mit Aether aufgenommen, letzterer abdestilliert, gab einen Rückstand, dessen Hauptmenge bei 245—250° siedete. Die Reaktion war also noch nicht vollendet. Bei weiteren Schmelzversuchen erhitzte man, nachdem das erste Schäumen sich gelegt hatte, weiter; etwa zehn Minuten lang blieb die Schmelze ruhig und es schied sich auf der Oberfläche des geschmolzenen Kali's ein Salz ab. Dann trat wieder lebhafte Reaktion ein und es musste, um ein Ueberschäumen zu vermeiden, die Lampe von Zeit zu Zeit entfernt werden; hierbei verschwand das auf dem Kali schwimmende Salz und es war angezeigt, die Reaktion zu unter-

brechen. Die erkaltete Schmelze wurde unter Kühlung mit Schwefelsäure angesäuert; das ausgeschiedene gelbe Oel mit Aether aufgenommen, der Aether abgetrieben und die rückständige Säure fraktioniert destilliert. Die Ausbeute an Spaltungsprodukten war enorm gering; so lieferten z. B. 40 gr Säure nur 4 gr; der grösste Teil derselben war, wie weiter unten nachgewiesen wird, durch das Kali weiter zersetzt worden. Aehnliche Erfahrungen machten *Erlenmeyer* und *Fittich* bei der Spaltung der Acryl- resp. Crotonsäure.

Nach mehreren Versuchen fand ich, dass die besprochene Secundärreaktion nicht zu vermeiden ist, weil bei niedriger Temperatur und kürzerem Erhitzen die Reaktion nicht eintritt. Es wäre nun interessant gewesen, die secundär gebildeten Produkte zu isolieren und zu analysieren; dies war mir leider nicht möglich, weil mir kein entsprechendes Destillationsgefäss zur Verfügung stand.

Um nun einigermassen mich über dieselben zu orientieren, spaltete ich 10 gr Säure in einem Silbertiegel, auf welchem ein Glastrichter nahezu aufsass; letzterer war mit einem U-röhren-System in Verbindung, welches in einer Kältemischung von Kochsalz und Eis steckte, die letzte der U-röhre war mit einer Wasserluftpumpe verbunden, so dass zwischen Tiegel und Trichter fortwährend Luft gesogen und die flüchtigen Produkte mit dem Luftstrom fortgerissen wurden. Zwischen den U-röhren und der Saugpumpe war noch ein kleines Schwefelsäurerohr eingeschaltet, welches einesteils dazu diente, den Gang des Luftstromes zu beobachten, und andernteils festzustellen, ob ausser den in den U-röhren condensierten Produkten noch andere flüchtige Verbindungen entständen; letzteres war auch in der That der Fall, dass sich die in den Röhrchen befindliche Schwefelsäure bald schwärzte.

In den U-röhren condensierte sich ein braun gefärbtes Oel von neutraler Reaktion, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht verflüchtigte. Zur weiteren Untersuchung war die Ausbeute leider zu gering.

Die getrockneten Spaltungsprodukte der Säure $C_{10}H_{18}O_2$ wurden fraktioniert destilliert und es resultierten drei Fraktionen

nämlich: I. Fraktion bis 160°; II. Fraktion vom Siedepunkt 160—220° und endlich von 220—260°. Da die erste Fraktion weder mit amoniakalischer Silberlösung noch mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd reagierte, so war die Abwesenheit der Ameisensäure erwiesen. Die einzelnen Fraktionen wurden mit kohlensaurem Natron übersättigt; die erhaltenen Natronsalze vom überschüssigen Natroncarbonat befreit. Erstere mit salpetersaurem Silber fraktioniert gefällt. Die analysentrocknen Silbersalze lieferten bei der Analyse folgende Zahlen:

I. Fraktion bis 160°

1. Fällung

0,1932 Silbersalz gab 0,2080 CO_2, 0,8300 H_2O u. 0,1002 Ag

2. Fällung

0,3450 Silbersalz gab 0,3683 CO_2, 0,1415 H_2O u. 0,1752 Ag

3. Fällung

0,2990 Silbersalz gab 0,3110 CO_2, 0,1168 H_2O u. 0,1590 Ag

	Gefunden			Berechnet $C_5H_9AgO_2$
	1	2	3	
C	29,35 %	29,11 %	28,37 %	28,71 %
H	4,77 %	4,56 %	4,34 %	4,37 %
Ag	51,86 %	50,78 %	53,19 %	51,67 %

Die Mutterlauge muss nun das kohlenstoffärmste und das silberreichste Salz enthalten; zur Gewinnung dieses Salzes zersetzte ich die Mutterlauge mit Kochsalzlösung: das gebildete Chlorsilber abfiltriert, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit Alkohol gereinigt. Das von Carbonat befreite Natronsalz wurde in das Silbersalz übergeführt; letzteres lieferte bei der Analyse folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet	
		$C_4H_9AgO_2$	$C_4H_7AgO_2$
C	27,89 %	28,71 %	24,62 %
H	4,33 %	4,36 %	3,29 %
Ag	52,64 %	51,67 %	55,39 %

Die I. Fraktion besteht also nur aus Valeriansäure.

II. Analysen der Silbersalze der Fraktion 160–220°.

Die 4 Fällungen dieser Fraktion ergaben bei der Analyse nachstehende Zahlen:

1. Fällung

0,2860 Silbersalz gab 0,3640 CO_2, 0,1413 H_2O u. 0,1320 Ag

2. Fällung

0,2920 Silbersalz gab 0,3702 CO_2, 0,1400 H_2O u. 0,1365 Ag

3. Fällung

0,3062 Silbersalz gab 0,3405 CO_2, 0,1295 H_2O u. 0,1527 Ag

4. Fällung

0,2418 Silbersalz gab 0,2585 CO_2, 0,1000 H_2O u. 0,1233 Ag

	Gefunden				Berechnet	
	1	2	3	4	$C_5H_9AgO_2$	$C_{10}H_{17}AgO_2$
C	34,71%	34,57%	30,33%	28,05%	28,71%	43,32%
H	5,49%	5,33%	4,70%	4,59%	4,36%	6,16%
Ag	46,16%	46,75%	9,87%	50,99%	51,67%	38,89%

Aus der Mutterlauge der vierten Fällung wurde durch Zersetzung mit Kochsalzlösung das Natronsalz dargestellt; dasselbe gereinigt und mit salpetersaurem Silber gefällt.

0,1870 gr Silbersalz gab 0,1920 CO_2; 0,0725 H_2O u. 0,0980 Ag.

Die I. Fällung aus heissem Wasser umkrystallisiert ergab bei der Analyse nachstehende Zahlen:

0,1935 gr Silbersalz gab 0,2875 CO_2; 0,1802 H_2O u. 0,0795 Ag.

	Gefunden		Berechnet	
	Silbersalz aus der I. Fällung Mutterlauge umkrystallisiert		$C_5H_9AgO_2$	$C_{10}H_{17}AgO_2$
C	28,00%	40,52%	28,71%	43,32%
H	4,31%	6,21%	4,36%	6,14%
Ag	52,41%	41,08%	51,67%	38,99%

Die II. Fraktion vom Siedepunkt 160—220° besteht demnach aus Valeriansäure und ungespaltener Säure $C_{10}H_{18}O_2$.

III. Analysen der Silbersalze der III. Fraktion.

Die Fraktion war braun gefärbt und nicht mehr bei gewöhnlicher Temperatur zu fraktionieren; sie wurde daher im Vacuum fraktioniert und aus der gewonnenen Säure die Silbersalze dargestellt. Dieselben lieferten bei der Analyse folgende Zahlen:

I. Fällung

0,1917 Substanz gab 0,2995 CO_2; 0,1085 H_2O u. 0,0725 Ag

II. Fällung

0,3182 Substanz gab 0,4555 CO_2; 0,1600 H_2O u. 0,1412 Ag

Die Mutterlauge der II. Fällung wurde wieder mit Kochsalz zersetzt, vom abgeschiedenen Chlorsilber abfiltriert und das Filtrat eingedampft und mit absolutem Alkohol von Chlornatron befreit. Das organischsaure Natronsalz in das Silbersalz übergeführt. Dasselbe ergab bis zum konstanten Gewichte getrocknet bei der Analyse folgendes Resultat:

0,1190 Silbersalz gab 0,1445 CO_2; 0,0535 H_2O u. 0,0590 Ag.

Das aus der I. Fällung umkrystallisierte Salz lieferte nachstehendes Resultat:

0,3463 Silbersalz gab 0,5503 CO_2; 0,1960 H_2O u. 0,1318 Ag.

Die II. Fällung lieferte umkrystallisiert bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0,1430 Silbersalz gab 0,2179 CO_2; 0,0785 H_2O u. 0,0562 Ag.

	Gefunden				
	I		II		
C	43,34 %	42,69 %	41,56 %	39,04 %	33,12 %
H	6,28 %	6,28 %	6,09 %	5,59 %	4,99 %
Ag	38,06 %	37,82 %	39,30 %	44,38 %	49,58 %

Berechnet		
$C_5H_9AgO_2$	$C_{10}H_{17}AgO_2$	$C_{10}H_{19}AgO_2$
28,71 %	43,32 %	43,01 %
4,31 %	6,14 %	6,81 %
51,67 %	38,99 %	38,71 %

Die III. Fraktion ergab also Silbersalze, welche bei der

Analyse Resultate lieferten, welche die Spaltungsprodukte $C_5H_{10}O_2$ und $C_{10}H_{18}O_2$ neben $C_{10}H_{20}O_2$ konstatierten.

Zur Kontrole wurde die Spaltung mit Kali wiederholt und bei der Analyse der gewonnenen Silbersalze folgende Resultate erhalten:

I. Silbersalze der I. Fraktion.

1. Fällung

0,2340 Silbersalz gab 0,2979 CO_2; 0,0968 H_2O u. 0,1085 Ag

2. Fällung

0,2142 Silbersalz gab 0,2722 CD_2; 0,1040 H_2O u. 0,1002 Ag

3. Fällung

0,2155 Silbersalz gab 0,2510 CO_2; 0,0988 H_2O u. 0,1065 Ag

4. Mutterlauge aus der III. Fällung:

0,1043 Silbersalz gab 0,1190 CO_2; 0,0455 H_2O u. 0,0558 Ag

	Gefunden				Berechnet	
	1	2	3	4	$C_5H_9AgO_2$	$C_{10}H_{17}AgO_2$
C	34,68 %	34,66 %	31,76 %	31,11 %	28,71 %	43,32 %
H	4,59 %	5,39 %	5,09 %	4,85 %	4,31 %	6,14 %
Ag	46,37 %	46,78 %	49,45 %	53,50 %	51,76 %	38,99 %

II. Fraktion.

1. Fällung

0,2262 Silbersalz gab 0,3038 CO_2; 0,1607 H_2O u. 0,1020 Ag

2. Fällung

0,2152 Silbersalz gab 0,2750 CO_2; 0,0945 H_2O u. 0,9800 Ag

	Gefunden		Berechnet	
	1	2	$C_5H_9AgO_2$	$C_{10}H_{17}AgO_2$
C	36,47 %	34,86 %	28,71 %	43,32 %
H	5,24 %	4,88 %	4,31 %	6,14 %
Ag	45,09 %	45,54 %	51,67 %	39,99 %

III. Fraktion.

Der über 225° siedende Rückstand wurde im Vacuum destilliert. Die daraus dargestellten Silbersalze ergaben bei der Analyse:

1. Fällung

0,2662 Silbersalz gab 0,4200 CO_2; 0,1500 H_2O u. 0,1010 Ag

2. Fällung

0,2445 Silbersalz gab 0,3382 CO_2; 0,1260 H_2O u. 0,1057 Ag

	Gefunden		Berechnet	
	1	2	$C_5H_9AgO_2$	$C_{10}H_{17}AgO_2$
C	43,03 %	37,72 %	28,71 %	43,32 %
H	6,26 %	5,72 %	4,31 %	6,14 %
Ag	51,94 %	43;23 %	51,67 %	38,99 %

Aus diesen Resultaten ist ersichtlich, dass die Säure $C_{10}H_{18}O_2$ durch schmelzendes Kali in zwei Moleküle Isovaleriansäure gespalten wird; zu gleicher Zeit findet Reduktion der Säure $C_{10}H_{18}O_2$ zu $C_{10}H_{20}O_2$ statt. Diese Resultate stehen mit den vorausgeschickten Betrachtungen vollständig im Einklang.

Verhalten der Isobuttersäure beim Schmelzen mit Kali.

Um festzustellen, ob etwa als Spaltungsprodukt der Säure $C_{10}H_{18}O_2$ sich in erster Linie Isobuttersäure gebildet habe und diese dann weiter zersetzt wurde, unterwarf ich 20 gr Isobuttersäure der Kalischmelze. Die Schmelze selbst wurde genau ausgeführt, wie die vorhergehende; es trat hier ebenfalls lebhafte Gasentwicklung auf; das Gas entzündete sich unter kleinen Detonationen (Wasserstoff?). Nach dreistündigem Schmelzen wurde die Reaktion unterbrochen und die erkaltete Schmelze mit Schwefelsäure angesäuert. Durch Ausschütteln mit Aether und Abdestillieren desselben wurden die Spaltungsprodukte isoliert und dann fraktioniert. Es wurden 16 gr Isobuttersäure wiedergewonnen. Die Zersetzung der Isobuttersäure war also eine äusserst geringe und hätte sich demnach wenn sie bei der Spaltung der Säure $C_{10}H_{18}O_2$ gebildet worden wäre, sicherlich bei der Analyse der Silbersalze finden müssen.

Anlagerung von Bromwasserstoffsäure an die Säure $C_{10}H_{18}O_2$.

Fittig hat in seiner schönen Untersuchung gezeigt, dass die Mono- und Dibromadditionsprodukte der ungesättigten Säuren bei der Behandlung mit Wasser, kohlensaurem Natron, Natronhydrat je nach ihrer Constitution zersetzt werden. Um diese Reaktion an der Monobromcaprinsäure $C_{10}H_{19}BrO_2$ zu studieren, stellte ich diese her, indem ich die Säure $C_{10}H_{18}O_2$ mit einem Ueberschuss bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure längere Zeit stehen liess und hierauf die überschüssige Bromwasserstoffsäure durch Stehenlassen über Natronkalk entfernte. Eine Brombestimmung nach *Kekulé* mit Natriumamalgam gab zu hohen Bromgehalt. Die Säure war nicht unzersetzt destillierbar, indem sie bei höherer Temperatur Bromwasserstoff abspaltete. Da es sich hier nicht um die Gewinnung der reinen Säure $C_{10}H_{19}BrO_2$ handelte, sondern nur die Einwirkung von Wasser, Sodalösung und Natriumamalgam studiert werden sollte und ein geringer Ueberschuss von Bromwasserstoff auf den Verlauf dieser Reaktion nicht beeinflussend war, so wurde das Additionsprodukt nicht weiter gereinigt, sondern gleich weiter verarbeitet.

Darstellung der Säure $C_{10}H_{20}O_2$ durch Reduktion der Säure $C_{10}H_{19}O_2$ mit Natriumamalgam in schwachsaurer Lösung.

Nascierender Wasserstoff wirkt auf die Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ nur sehr schwer ein; hingegen werden diese Säuren zu Säuren der Fettsäurereihe reduciert, wenn man sie mit Jodwasserstoffsäure erhitzt. Zur Ueberführung der Säure $C_{10}H_{18}O_2$ in die Säure $C_{10}H_{20}O_2$ wurde nach der von *Fittig* in seiner Arbeit über ungesättigte Säuren angegebenen Methoden verfahren:

10 gr Bromcaprinsäure wurden mit 150 gr Wasser übergossen und dann unter sorgfältiger Kühlung allmählich eine

grössere Menge von Natriumamalgam in kleinen Portionen eingetragen. Die Flüssigkeit wurde durch zeitweises Hinzufügen von verdünnter Schwefelsäure stets schwach sauer gehalten. Nach zweitägiger Reduktion war die ursprünglich auf dem Wasser schwimmende Säure ziemlich verschwunden.

Das ausgeschiedene Quecksilber wurde von der sauren Flüssigkeit getrennt, letztere selbst mit kohlensaurem Natron übersättigt und filtriert. Das Filtrat war mit verdünnter Schwefelsäure anzusäuern und die ausgeschiedene flüchtige Fettsäure mit Wasserdampfen zu destillieren. Das Destillat wurde mtt Sodalösung neutralisiert und das gebildete Natronsalz durch Eindampfen und Extrahieren mit absolutem Alkohol gereinigt. Das Natronsals bildete einen schwachgelben Syrup.

Kalksalz:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{19}O_2\\C_{10}H_{19}O_2\end{matrix}\right\rangle Ca + 2\,H_2O$$

Das Natronsalz wurde in wenig Wasser gelöst und mit Chlorcalciumlösung gefällt. Der Niederschlag filtriert, ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Dasselbe wurde von der Mutterlauge getrennt, mit etwas Alkohol gewaschen und nun zwischen Papier gepresst. Das schön weisse Salz verharzt an der Luft sehr leicht und liefert lufttrocken bei der Analyse nachstehendes Resultat:

0,2010 gr Salz verlieren bei 120° 0,0195 gr Wasser.
0,2010 gr Salz geben 0,0650 gr $CaSO_4$.

Gefunden	Berechnet $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{19}O_2\\C_{10}H_{19}O_2\end{matrix}\right\rangle Ca + 2\,H_2O$
$H_2O = 9{,}70\,\%$	$8{,}61\,\%$
$Ca = 9{,}51\,\%$	$9{,}59\,\%$

Silbersalz

$C_{10}H_{19}O_2Ag$.

Das durch Fällen mit salpetersaurem Silber erhaltene, im Wasser schwerlösliche Silbersalz gab bei der Analyse nachstehende Resultate:

1. 0,2110 Salz gab 0,2775 CO_2; 0,0985 H_2O u. 0,0980 Ag
2. 0,2228 Salz gab 0,2970 CO_2; 0,1050 H_2O u. 0,1018 Ag.

	Gefunden	
	1	2
C	35,86 %	36,35 %
H	5,19 %	5,01 %
Ag	46,45 %	95,69 %

Das aus absolutem Alkohol umkrystallisierte Silbersalz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1520 Silbersalz gab 0,0239 CO_2; 0,0972 H_2O u. 0,5750 Ag

	Gefunden	Berechnet $C_{10}H_{19}AgO_2$
C	43,16 %	43,01 %
H	7,15 %	6,81 %
Ag	38,08 %	38,71 %

Verhalten der Säure $C_{10}H_{19}BrO_2$ gegen Sodalösung.

Die halogensubstituierten Säuren können, wie *Fittig* in seiner bereits erwähnten Arbeit über ungesättigte Säuren gezeigt hat, durch Erhitzen mit Wasser oder Basen nach drei Richtungen zersetzt werden.

1. Es wird Halogen gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht: so entsteht z. B. Glycolsäure aus Monogloressigsäure durch Kochen mit Wasser.

$$CH_2Cl\,COOH + H_2O = CH_2(OH)COOH + HCl.$$

2. Es wird Halogenwasserstoff abgespalten; so sind durch Einwirkung der Basen auf monohalogenierte Säuren der Essigsäurereihe Säuren der Acrylsäurereihe erhalten worden.

$$C_nH_{2n}Cl\,COOH + 2\,HOH = KCl + C_nH_{2n-1}\,COOK + 2\,H_2O$$

3. Es wird Kohlensäure abgespalten und es entsteht ein bromierter Kohlenwasserstoff. Bekanntlich bewirkt eine An-

häufung acider Bestandteile in der Nähe einer Carboxylgruppe, dass diese nicht mehr so sehr gebunden ist und daher leicht Abspaltung von Kohlendioxyd eintritt.

So übt ja schon eine Carboxylgruppe auf eine andere benachbarte einen lockernden Einfluss aus. Säuren mit der Gruppe $CH(COOH)_2$ zerfallen beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung in einbasische Säuren. Säuren mit der Gruppe $CH(COOH)_3$ scheinen überhaupt nicht mehr existenzfähig zu sein; so zerfällt der Formyltricarbonsäureester bei der Verseifung in malon- und kohlensaures Natron. In dieser Weise wirken nun auch die Halogene Wie *Fittig* gezeigt hat, gibt es eine Reihe von halogensubstituierten Säuren, die bei der Behandlung mit Sodalösung schon bei 0° gleichzeitig Halogenwasserstoff und Kohlendioxyd abspalten. Dass dieses Verhalten durch eine bestimmte Stellung des Halogenatoms zur Carboxylgruppe bedingt wird, ist unzweifelhaft; allein es konnte bis jetzt noch nicht entschieden werden, welche diese Stellung ist. Von den bis jetzt untersuchten ungesättigten Säuren sind es nur diejenigen, welche die Gruppe $C=CH-COOH$ oder $CH-CBrH-COOH$ und $CBr-CBrH-COOH$ enthalten.

Die Zersetzung verläuft dann nach der Gleichung:

$$2\,C_nH_{2n}BrCOOH + Na_2CO_3 = 2\,NaBr + 2\,C_nH_{2n} + H_2 + 3\,CO_2.$$

Diese besprochenen Reaktionen vollziehen sich schon beim Kochen mit Wasser. Da der Säure $C_{10}H_{18}O_2$ die Konstitution

$$(CH_3)_2=CH-CH_2-CH=C-C-CH=(CH_3)_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH$$

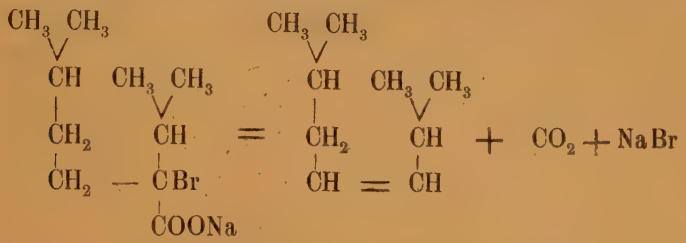
zukommt, so muss das Halogenwasserstoffadditions-Produkt $C_{10}H_{19}BrO_2$, weil sich immer der acide Bestandteil an das am wenigsten hydrogenisierte Kohlenstoffatom anlagert, die Formel

$$(CH_3)_2-CH-CH_2-CH_2-CBr-CH=(CH_3)_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad COOH$$

zukommen. Bei der Behandlung dieser Säure mit Sodalösung musste daher, da sie die Gruppe $-CH_2-CBr-CH_2-$ enthält, unter

$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad COOH$$

Abspaltung von Kohlendioxyd und Bromwasserstoff ein Kohlenwasserstoff C_9H_{18} entstehen. Die Zersetzung müsste dann im Sinne nachstehender Gleichung erfolgen:



Bei dieser Zersetzung müsste eine Verschiebung von Wasserstoff eintreten.

Die Säure $C_{10}H_{19}BrO_2$ wurde mit zehn Gewichtsteilen Wasser versetzt und auf je ein Molekül Säure ein Molekül kohlensaures Natron eingetragen; es fand natürlich Kohlensäureentwicklung statt unter Ausscheidung eines Öles; dasselbe wurde mit Äther aufgenommen, getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand war schwach braun gefärbt und konnte leider nicht weiter untersucht werden. Die schwachalkalische Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand wiederholt mit absolutem Alkohol gereinigt. Das organischsaure Natronsalz wurde zum Teil in der Silbersalz übergeführt, letzteres, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, gab bei der Analyse folgende Resultate:

1. 0,2186 gr Silbersalz gab 0,3455 CO_2; 0,1230 H_2O u. 0,0853 Ag
2. 0,1935 gr Silbersalz gab 0,0297 CO_2; 0,1050 H_2O u. 0,0755 Ag

	Gefunden		Berechnet
	1	2	$C_{10}H_{17}AgO_2$
C	43,15 %	43,27 %	43,32 %
H	6,25 %	6,03 %	6,14 %
Ag	39,02 %	39,02 %	38,99 %

Der Rest des Natronsalzes wurde in das Kalksalz übergeführt. Letzteres wurde aus Alkohol umkrystallisiert und bildet kleine rhombische Nadeln. Das lufttrockne Salz gab bei der Wasser- und Kalkbestimmung folgende Zahlen:

0,3655 gr Kalksalz verloren bei 110° 0,0240 H_2O

0,3655 gr Kalksalz gaben 0,1220 $CaSO_4$

Gefunden	Berechnet $C_{20}H_{34}O_4Ca + 1^1/_2 H_2O$
H_2O 6,56 %	6,66 %
Ca 9,82 %	9,88 %

Das Kalksalz $C_{20}H_{34}O_4Ca$ krystallisiert demnach einmal mit $1^1/_2$ und das andere Mal nur mit $^1/_2$ Molekül Krystallwasser. Die Säure $C_{10}H_{19}BrO_2$ wird also bei der Einwirkung von Sodalösung unter Bromwasserstoffabspaltung in die ungesättigte Säure $C_{10}H_{18}O_2$ übergeführt. Wasser wirkt ähnlich auf die bromierte Säure.

Die Bromcaprinsäure $C_{10}H_{18}BrO_2$ entsteht durch direkte Anlagerung von Brom an die Säure $C_{10}H_{18}O_2$. Sie wurde von *Hell* und *Schopp* (B. B. XII, 193) dargestellt; sie lässt sich durch Umkrystallisieren aus Bensol in farblosen Krystallen erhalten, die bei 135° schmelzen. *Gäss* und *Schopp* stellten nun Versuche über die Zersetzung dieser Säure an, welche sie beim Behandeln mit Sodalösung, Kochen mit Wasser und so weiter erleidet. Sie gelangten jedoch zu keinem definitiven Resultate; auch ich musste wegen Mangel an Material von diesen Versuchen abstehen. So viel konnte ich jedoch konstatieren, dass Sodalösung auf die dibromsubstituierte Säure sehr energisch einwirkt. Die Verbindung $C_{10}H_{18}Br_2O_2$ wurde mit verdünnter Sodalösung am Rückflusskühler längere Zeit gekocht. Nach einiger Zeit war die Lösung neutral; es wurde nun solange Sodalösung hinzugefügt, bis die Lösung auch nach längerem Kochen schwach alkalisch blieb. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsprodukt mit Aether ausgeschüttelt, letzterer abdestilliert. Der Rückstand war jedoch zu gering, um ihn weiter untersuchen zu können. Das organisch-saure Salz wurde, nachdem es vom überschüssigen Carbonat getrennt, in das Silbersalz übergeführt.

0,2520 gr Silbersalz hinterlassen beim Glühen 0,0988 Ag.

Gefunden
39,20 Ag

Das aus Alkohol umkrystallisierte Salz gab bei der Analyse nachstehendes Resultat:

0,2208 gr Silbersalz gab 0,1230 H_2O; 0,3365 CO_2 u. 0,0863 Ag.

Diese Analyse stimmt jedoch zu keiner Formel, Würden aus der Säure $C_{10}H_{18}Br_2O_2$ zwei Halogenwasserstoffmoleküle abgespalten worden sein, so würde eine Säure von der Formel $C_{10}H_{16}O_2$ resultieren, für deren Silbersalz sich nachstehende Prozente berechnen.

$C_{10}H_{15}AgO_2$
C 43,64 %
H 5,46 %
Ag 35,02 %

Einwirkung von alkoholischem Kali auf den Aldehyd $C_{10}H_{18}O$.

Der bei 187—191 ° siedende Aldehyd wurde längere Zeit auf dem Wasserbad am Rückflusskühler mit 13,5%iger alkoholischer Kalilauge gekocht. Die Flüssigkeit färbte sich intensiv braun und reagierte nach mehrstündigem Kochen nur noch schwach alkalisch. Es blieb nach dem Abdestillieren des Alkohols ein braunes strengflüssiges Oel zurück, welches mit Wasser versetzt wurde. Letzteres wurde von der schwachalkalischen Lösung getrennt und diese zur völligen Erschöpfung mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit dem zuerst gewonnenen Oel vereinigt, mit Wasser gut gewaschen und mit entwässertem Kupfervitriol getrocknet. Nachdem der Aether abdestilliert, blieb ein zähflüssiger Rückstand, der im Vacuum bei 15 mm Druck zwischen 305—310 ° siedet und bei der Analyse folgende Resultate liefert:

1. 0,1610 gr Substanz gab 0,4370 CO_2 u. 0,1610 H_2O
2. 0,1925 gr Substanz gab 0,5205 CO_2 u. 0,1945 H_2O

	Gefunden		Berechnet
	1	2	$C_{20}H_{36}O_3$
C	74,03 %	73,74 %	74,07 %
H	11,11 %	11,22 %	11,11 %

Kalksalz der Säure $C_{40}H_{72}O_6$.

Die wässerige Natronsalzlösung wurde mit Chlorcalcium gefällt, filtriert und mit Wasser gut gewaschen. Das im Wasser schwerlösliche Kalksalz wurde aus verschiedenen Lösungsmitteln umzukrystallisieren versucht; dasselbe war in absolutem Alkohol leicht löslich und schied sich auf Wasserzusatz wieder aus. Das lufttrockne Salz gab bei der Analyse nachstehende Zahlen:

0,3080 gr Kalksalz verlieren bei 120° 0,0388 gr Wasser

0,3080 gr Kalksalz gaben 0,0410 $CaSO_4$

Gefunden	Berechnet
	$C_{40}H_{71}O_6 > Ca + 15{,}5\ H_2O$
	$C_{40}H_{70}O_6 > Ca$
$H_5O = 12{,}06\ \%$	$12{,}13\ \%$
$Ca = 3{,}92\ \%$	$3{,}92\ \%$

Alkoholische Kalilauge scheint demnach auf den Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ im Sinne nachstehender Gleichung einzuwirken:

$$6\ C_{10}H_{18}O + 3\ KOH = C_{20}H_{36}O_3 + C_{40}H_{69}K_3O_6 + 6\ H.$$

Zum Schlusse seien die bei vorstehender Arbeit erzielten Resultate kurz zusammengefasst:

I. Isovaleraldehyd
liefert bei der Condensation folgende Produkte:

1. $C_{10}H_{18}O$ vom Sdp. 187—191°; dasselbe ist ein Aldehyd und leicht in die Säure $C_{10}H_{18}O_2$ überzuführen.
2. $C_{25}H_{48}O_4$ vom Sdp. 210—215° ein neutrales Oel.
3. $C_{20}H_{28}O_3$ vom Sdp. 245—250°; dasselbe zersetzt sich bei der Destillation in höher und nieder siedende Produkte.
4. $C_{50}H_{98}O_9$ vom Sdp. 285—290° ein neutrales Oel.
5. $C_{30}H_{56}O_4$ im Vacuum bei 15 mm Druck bei 170—180° siedend.
6. $C_{30}H_{54}O_4$ ist ein im Vacuum nicht mehr destillierbares Oel, welches sich jedoch mit Wasserdämpfen destillieren lässt.

II. Der Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ wird

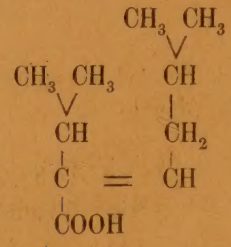
1. durch frisch gefälltes Silberoxyd unter teilweiser Spaltung des Moleküls in Isovaleriansäure und in die Säure $C_{10}H_{18}O_2$ übergeführt.
2. durch Atmosphären-Sauerstoff in die Säure $C_{10}H_{18}O_2$ übergeführt.

III. Die Säure $C_{10}H_{18}O_2$
bildet ein Kalksalz von der Zusammensetzung $C_{20}H_{34}O_4Ca + {}^1/_2H_2O$, dann ein weiteres Kalksalz $C_{20}H_{34}O_4Ca + 1{}^1/_2\ H_2O$.

IV. Die Säure $C_{10}H_{18}O_2$ liefert

1. bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Isovalerian-Säure, Isobutter-Säure und Kohlensäure.

2. bei der Spaltung mit Kali Isovalerian-Säure neben secundären Produkten. Der Säure $C_{10}H_{18}O_2$ kommt daher die Konstitution zu:



3. Additions-Produkte mit Brom-Wasserstoff und Brom: $C_{10}H_{19}BrO_2$ und $C_{10}H_{18}BrO_2$.

V. Die Säure $C_{10}H_{19}BrO_2$

wird durch Reduktion mit Natriumamalgam in die mit Wasserdämpfen flüchtige Fettsäure $C_{10}H_{20}O_2$ übergeführt.

Das Kalksalz dieser Säure besitzt die Zusammensetzung $(C_{10}H_{19}O_2)_2\,Ca + 2\,H_2O$.

Die Säure $C_{10}H_{19}BrO_2$ liefert beim Behandeln mit Sodalösung wieder die ungesättigte Säure $C_{10}H_{18}O_2$.

VI. Der Aldehyd $C_{10}H_{18}O$

wird beim Kochen mit $13^1/_2\,^0/_0$iger alkoholischer Kalilösung weiter kondensiert: die Reaktionsprodukte sind:

1. ein bei 15 mm Druck zwischen 305—310 ° siedendes neutrales Oel von der Zusammensetzung $C_{20}H_{36}O_3$ und
2. die Säure $C_{40}H_{72}O_6$.